

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET STROJARSTVA I BRODOGRADNJE

ZAVRŠNI RAD

Karlo Stilin

Zagreb, 2016.

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET STROJARSTVA I BRODOGRADNJE

**Povišenje otpornosti na adhezijsko trošenje titanove legure
Ti6Al4V plazmatskim nitriranjem**

Mentor:

Izv. prof. dr. sc. Darko Landek, dipl. ing.

Student:

Karlo Stilin

Zagreb, 2016.

Izjavljujem da sam ovaj rad izradio samostalno uz stručnu pomoć mentora izv. prof. dr. sc. Darka Landeka, koristeći rezultate dobivene ispitivanjem u eksperimentalnom dijelu rada, znanja stečena tijekom studija i navedenu literaturu.

Zahvaljujem se izv. prof. dr. sc. Darku Landeku na mentorstvu i strojčnoj pomoći u realizaciji ovog rada.

Karlo Stilin



SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET STROJARSTVA I BRODOGRADNJE



Središnje povjerenstvo za završne i diplomske ispite
Povjerenstvo za završne ispite studija strojarstva za smjerove:
proizvodno inženjerstvo, računalno inženjerstvo, industrijsko inženjerstvo i menadžment, inženjerstvo
materijala i mehatronika i robotika

Sveučilište u Zagrebu	
Fakultet strojarstva i brodogradnje	
Datum	Prilog
Klasa:	
Ur.broj:	

ZAVRŠNI ZADATAK

Student:

Karlo Stilin

Mat. br.: 0035186138

Naslov rada na
hrvatskom jeziku:

Povišenje otpornosti na adhezijsko trošenje titanove legure Ti6Al4V
plazmatskim nitriranjem

Naslov rada na
engleskom jeziku:

Increasing adhesive wear resistance of titanium alloy Ti6Al4V by
plasma nitriding

Opis zadatka:

Titanova legura Ti6Al4V uobičajeno se primjenjuje za visokonapregnute konstrukcijske dijelove u strojarstvu i endoprotetske implantate u medicini. U obje primjene površinu legure treba učiniti otpornijom na trošenje. U radu treba opisati svojstva i toplinsku obradu legure Ti6Al4V te analizirati mogućnosti povećanja njene otpornosti na trošenje u medicinskoj primjeni za endoprotetske implantate.

U eksperimentalnom dijelu rada provesti plazmatsko nitriranje, karakterizaciju rubnog sloja te ispitivanje otpornosti na adhezijsko trošenje ispitnih uzoraka od legure Ti6Al4V. Mjerenjem faktora trenja i analizom istrošenih površina svjetlosnom i skenirajućom elektronskom mikroskopijom usporediti otpornost na adhezijsko trošenje plazmatski nitriranih uzoraka u odnosu na toplinski ne modificirane uzorke.

Na osnovi rezultata ispitivanja procijeniti utjecaj plazmatskog nitriranja na svojstva rubnog sloja i povišenje otpornosti na adhezijsko trošenje.

Zadatak zadan:

25. studenog 2015.

Rok predaje rada:

1. rok: 25. veljače 2016.
2. rok (izvanredni): 20. lipnja 2016.
3. rok: 17. rujna 2016.

Predviđeni datumi obrane:

1. rok: 29. 2. 02. i 03. 03. 2016.
2. rok (izvanredni): 30. 06. 2016.
3. rok: 19., 20. i 21. 09. 2016.

Zadatak zadao:

Izv. prof. dr. sc. Darko Landek

Predsjednik Povjerenstva:

Prof. dr. sc. Zoran Kunica

SADRŽAJ

SADRŽAJ	I
POPIS SLIKA	III
POPIS TABLICA.....	VI
POPIS OZNAKA	VII
SAŽETAK.....	VIII
SUMMARY	IX
1. UVOD.....	1
2. Svojstva i primjena titana i titanovih legura	3
2.1. Titan	3
2.2. Titanove legure	5
2.3. Titanova legura Ti6Al4V	6
3. Toplinska obrada legure Ti6Al4V	12
3.1. Žarenje za redukciju zaostalih naprezanja	12
3.2. Homogenizacijsko žarenje titanove legure s naknadnim dozrijevanjem	13
3.3. Nitiranje u plazmi	15
4. Metode karakterizacije.....	20
4.1. Metalografska priprema i analiza mikrostrukture	20
4.1.1. Rezanje.....	20
4.1.2. Ulijevanje uzoraka u polimernu masu	21
4.1.3. Brušenje	22
4.1.4. Poliranje	22
4.1.5. Nagrizanje (jetkanje).....	22
4.2. Analiza svjetlosnom mikroskopijom	24

4.3.	Analiza skenirajućom elektronskom mikroskopijom	25
4.4.	Ispitivanje mikrotvrdoće prema metodi Vickers.....	26
4.5.	Ispitivanje adhezijskog trošenja metodom „Block on ring“	28
5.	Plan pokusa i provedba ispitivanja	32
5.1.	Ispitivanje hrapavosti	32
5.2.	Plazmatsko nitriranje.....	34
5.3.	Izrezivanje uzoraka i priprema za metalografsku analizu.....	35
5.3.1.	Izrezivanje.....	35
5.3.2.	Priprema uzorka za analizu na mikroskopu	36
5.4.	Analiza mikrostrukture na svjetlosnom i SEM mikroskopu	38
5.5.	Iptivanje mikrotvrdoće metodom Vickers	41
5.6.	Ispitivanje otpornosti na adheziju i analiza traga trošenja	45
5.6.1.	Block on ring metoda.....	45
5.6.2.	Analiza traga trošenja.....	47
6.	ZAKLJUČAK.....	50
	LITERATURA.....	51

POPIS SLIKA

Slika 1 Podjela čistog titana prema kristalnoj strukturi [2]	4
Slika 2 Dijagram stanja titanovih legura u ovisnosti o Al kao legirnom elementu. [4]	6
Slika 3 Dijagram stanja titanovih legura u ovisnosti o V kao legirnom elementu [5]	7
Slika 4 Mikrostruktrura legure Ti6Al4V [7]	9
Slika 5 Mlazni motor izrađen od titanove legure [1]	10
Slika 6 Precizno lijevani dijelovi od titanovih legura [1]	10
Slika 7 Umjetni kuk [3]	11
Slika 8 Korijen zuba izrađen od Ti6Al4V [3]	11
Slika 9 Tijek grijanja i hlađenja kod žarenja za redukciju zaostalih naprezanja [8]	12
Slika 10 Tijek grijanja i hlađenja kod homogenizacijskog žarenja	13
Slika 11 Kontinuirani TTT dijagram hlađenja legute Ti6Al4V [22]	14
Slika 12 Shematski prikaz PACVD uređaja [9]	15
Slika 13 Učinak obrade nitriranjem na tvrdoću po presjeku uzorka u ovisnosti o trajanju postupka (od 2 do 15 sati) na temperaturi od 700 °C [12]	17
Slika 14 Dijagram stanja Ti-N [14]	18
Slika 15 Mikrostruktrura Ti6Al4V legure nakon plazmatskog nitriranja na 700 °C u trajanju od 7h [12]	19
Slika 16 Naprava za rezanje s dijamantnom reznom pločom. [16]	20
Slika 17 Uređaj za učvršćivanje uzorka (zalijevanje) u polimernoj masi (topli postupak)	21
Slika 18 Analiza uzorka na svjetlosnom mikroskopu	24
Slika 19 Izgled i vršni kutevi penetratora kod Viskers-ovog tvrdomjera	26
Slika 20 Otisak penetratora na Vickers-ovom tvrdomjeru	27
Slika 21 Prikaz kontaktne površine kod adhezijskog trošenja [18]	28

Slika 22 Jedinični događaj adhezije[20].....	28
Slika 23 Shematski prikaz „Block on ring“ metode [21]	29
Slika 24 Profil hrapavosti Ti6Al4V legure	33
Slika 25 Označavanje uzoraka na željene dimenzije prikladne za daljnju analizu	35
Slika 26 Metalografska rezalica s dijamantnom reznom pločom	35
Slika 27 Uzorak uliven u polimernu masu	36
Slika 28 Uređaj za strojno brušenje metalografskih uzoraka	37
Slika 29 Uređaj za pripremu metalografskih uzoraka poliranjem.....	37
Slika 30 Jezgra uzorka Ti6Al4V legure na svjetlosnom mikroskopu pri povećanju 1000:1 ...	38
Slika 31 . Rub uzorka plazmatski nitrirane Ti6Al4V legure na svjetlosnom mikroskopu pri povećanju 1000:1	39
Slika 32 Rub uzorka plazmatski nitrirane Ti6Al4V legure snimljen elektronskim skenirajućim mikroskopom.....	40
Slika 33 Postupak ispitivanja mikrotvrdoće prema metodi Vickersu: a) utiskivanje indentora, b) fotografija otiska i c) mjerenje dijagonale otiska.....	41
Slika 34 Iskrivljeni otisak uz sam rub uzorka plazmatski nitrirane Ti6Al4V legure pod opterećenjem HV 0,5.....	42
Slika 35 Otisak nakon ispitivanja mikrostrvrdoće sa opterećenjem HV 0,05	42
Slika 36 Razlika otiska s opterećenjem HV 0,5 i HV 0,05 uz rub plazmatski nitrirane Ti6Al4V legure	43
Slika 37 Dijagram promjene mikrotvrdoće po poprečnom presjeku uzorka plazmatski nitrirane Ti6Al4V legure	44
Slika 38 Uređaj za ispitivanje adhezije „Block on ring“ metodom.....	45
Slika 39 Dijagram kalibracije savojne opruge uređaja za ispitivanje faktora trenja.....	46
Slika 40 Mjerna ura za očitavanje otklona opruge.....	46
Slika 41 Promjena faktora trenja nitrirane i nenitrirane legure Ti6Al4V ovisno o putu trošenja na uređaju s kliznim prstenom.....	47

Slika 42	Trag trošenja neobrađenog uzorka na svjetlosnom mikroskopu: sredina uzorka, b)uz rub uzorka.....	48
Slika 43	Trag trošenja plazmatski nitriranog uzorka na svjetlosnom mikroskopu: a) sredina uzorka, b) uz rub uzorka.....	48
Slika 44	Širina traga trošenja nitrirane i nenitrirane legure Ti6Al4V nakon 60 sekundi trošenja na uređaju s kliznim prstenom.....	49

POPIS TABLICA

Tablica 1 Mehanička svojstva titana.....	3
Tablica 2 Kemijski sastav legure Ti6Al4V.....	7
Tablica 3 Mehanička svojstva legure Ti6Al4V.....	7
Tablica 4 Tipovi tvrdoća prema Vickersu s obzirom na opterećenje.....	25
Tablica 5 Rezultati mjerenja hrapovosti uz 6 ponavljanja.....	31
Tablica 6 Parametri plazmatskog nitiranja.....	33

POPIS OZNAKA

Oznaka	Jedinica	Opis
NDH	mm	Efektivna dubina nitiranja
R_{\max}	μm	Najveća visina neravnina
R_z	μm	Srednja visina neravnina
R_a	μm	Srednje aritmetičko odstupanje profila

SAŽETAK

U radu je ispitivan utjecaj plazmatskog nitriranja na titanovoj leguri Ti6Al4V koja je poznata po svojoj širokoj primjeni u medicini, zrakoplovstvu i visokonapregnutim konstrukcijskim dijelovima u strojarstvu. Plazmatskim nitriranjem na 600 °C u trajanju 9 sati, dušik difuzijom obogaćuje površinski sloj Ti6Al4V legure. Metodom „block on ring“ ispitana je otpornost na adhezijsko trošenje neobrađenih i plazmatski nitriranih uzoraka. Analizom traga trošenja na svjetlosnom mikroskopu uočeno je vrlo malo poboljšanje otpornosti na adhezijsko trošenje uzoraka koji su plazmatski nitrirani u odnosu na neobrađene uzorke. Faktor trenja je sličnog iznosa kod obje skupine ispitanih uzoraka te iznosi 0,249 do 0,251. Metodom Vickers HV 0,05 ispitana je mikrotvrdoća rubnog sloja i jezgre. Mikrotvrdoće površinskog sloja su 380 do 389 HV 0,05. Mikrotvrdoća jezgre iznosi 311 HV 0,05. Efektivna dubina nitriranja iznosi $NHD = 0,05 \text{ mm} \pm 0,001 \text{ mm}$.

Ključne riječi: legura Ti6Al4V, plazmatsko nitriranje, adhezijsko trošenje, faktor trenja, mikrotvrdoća

SUMMARY

This bachelor thesis questiones the impact of plasma nitriding on Ti6Al4V alloy, known for its wide application in medicine, aviation and hight-level strained construction parts in mechanical engineering. When nitriding plasma to 600 ° C for a duration of 9 hours, diffusion of nitrogen enriches the surface layer of Ti6Al4V alloy. The resistance to adhesional wear of non processed and plasma nitrated samples was tested by using "block on ring" method. Analyzing the trace of wear on a light microscope, there is minor improvement in resistance to adhesive wear samples wich are plasma nitrated in relation to the non processed sample. Friction factor is similar at both groups of tested patterns and amounts to 0.249 up to 0.251. The Vickers HV 0,05 method examines the microhardness of the boundary layer and the core. Microhardness of the surface layer is 380 up to 389 HV 0,05. Microhardness of the core is 311 HV 0,05. The effective depth of nitration is $NHD = 0,05 \text{ mm} \pm 0,001 \text{ mm}$

Key words: Ti6Al4V alloy, plasma nitriding, adhesive wear, friction factor, microhardness

1. UVOD

Titanova legura Ti6Al4V poznata je po svojoj širokoj primjeni. Dobra biokompatibilnost, mehanička svojstava (specifična čvrstoća, žilavost) te niska gustoća i toplinska vodljivost slična vodljivosti koštanog tkiva. Nasuprot navedenom ova legura nije dovoljno otporna na trošenje i kontaktne pritiske, što se nastoji poboljšati primjenom postupaka inženjerstva površina, bez da se pri tome naruše ostala povoljna svojstva legure. Modificiranjem površine plazmatskim nitriranjem istraživanim u radu nastoji se proizvesti površinski sloj poboljšane otpornosti na trošenje. Na uzorcima od plazmatski nitrirane legure Ti6Al4V provest će se karakterizacija površinskog sloja ispitivanjem mikrotvrdoće, analizom mikrostrukture rubnog sloja svijetlosnim i skenirajućem elektronskim mikroskopom te ispitivanjem faktora trenja i otpornosti na adhezijsko trošenje.

TEORIJSKI DIO

2. Svojstva i primjena titana i titanovih legura

2.1. Titan

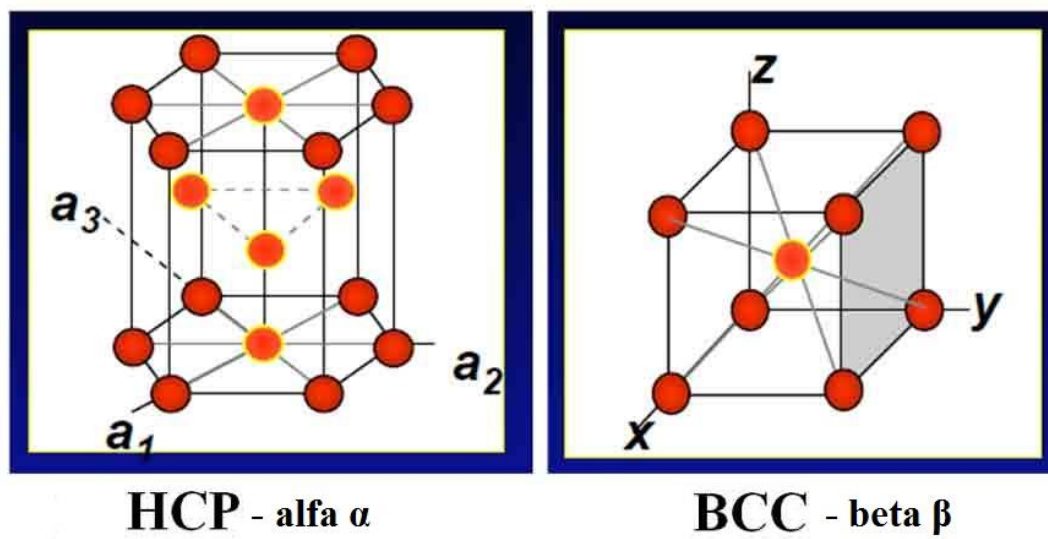
Titan se ubraja u vrlo raširene elemente. U zemljinoj kori ga ima oko 0.7%. U prirodi se nalazi kao rutil (TiO_2) i ilmenit (FeTiO_3). Titan je četvrti najzastupljeniji element u zemljinoj kori i njegova cijena je visoka uz izrazite reaktivnosti i visoke temperature tališta (1670 °C). Titanove legure jako reagiraju s nekim elementima kao što su fluor, klor, vodik i kadmij što je u početku predstavljalo velike probleme u proizvodnji. Proizvodni troškovi i naročito troškovi prerade ovih legura danas su još uvijek vrlo visoki što djelomično ograničava njegovu primjenu [1].

:

Tablica 1 Mehanička svojstva titana

gustoća	kg/m ³	4500
talište	°C	1670
modul elastičnosti	N/mm ²	110000
toplinska rastezljivost	10 ⁻⁶ /K	9
vlačna čvrstoća*	N/mm ²	250...700
istezljivost*	%	> 10

Titan je polimorfan metal koji se javlja u dva kristalna oblika prikazana na slici 1. Jedan koji je stabilan pri sobnoj temperaturi s heksagonskom gusto sлагanom HCP strukturom, a naziva se α , i drugi koji je stabilan na povišenim temperaturama kubične prostorno centrirane BCC strukture, poznat kao β . Prekristalizacija kubične prostorno centrirane rešetke β titana u heksagonsku gusto sлагanu rešetku α titana odvija se smicanjem, nalik formiranju martenzita kod čelika. Kod čistog titana α faza je stabilna sve do temperature 885 °C kada se transformira u β fazu koja ostaje nepromijenjena sve do tališta 1670 °C. Zato komercijalno čisti titan sadrži prije svega α fazu [1].



Slika 1 Podjela čistog titana prema kristalnoj strukturi [2]

2.2. Titanove legure

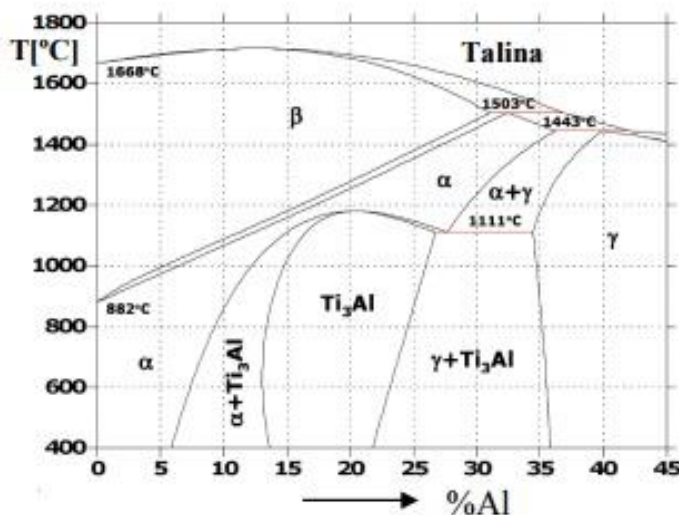
Titanove legure su važan materijal zbog izvanredne otpornosti na umor, visoke toplinske stabilnosti i otpornosti na koroziju, niske gustoće kao i visoke specifične čvrstoće. Osim toga, titan i njegove legure su nemagnetične, vrlo dobro provode toplinu i imaju malu toplinsku rastezljivost. Toplinska rastezljivost titanovih legura niža je od čelika i dvostruko manja u usporedbi s aluminijem, što jamči visoku dimenzijsku stabilnost. Krutost titanovih materijala određena vrijednošću modula elastičnosti od 110 GPa, u većini slučajeva je zadovoljavajuća u najvećem broju konstrukcijskih primjena. Dijelovi od titana pokazuju veću krutost od aluminijevih dijelova, ali su u usporedbi s čelikom elastičniji [1].

Dodatkom legirnih elemenata mijenjaju se udjeli alfa i beta faze i temperatura α/β prekrystalizacije. Oni elementi koji povišuju temperaturu α/β prekrystalizacije kroz stabilizaciju α faze nazivaju se α stabilizatori i uključuju Al, O, N i C. Elementi koji snižavaju temperaturu prekrystalizacije α/β i time stabiliziraju β fazu pri nižim temperaturama poznati su kao β stabilizatori i uključuju izomorfne elemente Mo, V, Nb i Ta i eutektoidne elemente Mn, Cr, Si, Fe, Co, Ni, Cu. Titanova legura Ti6Al4V prema kemijskom sastavu pripada skupini $\alpha+\beta$ legura [1].

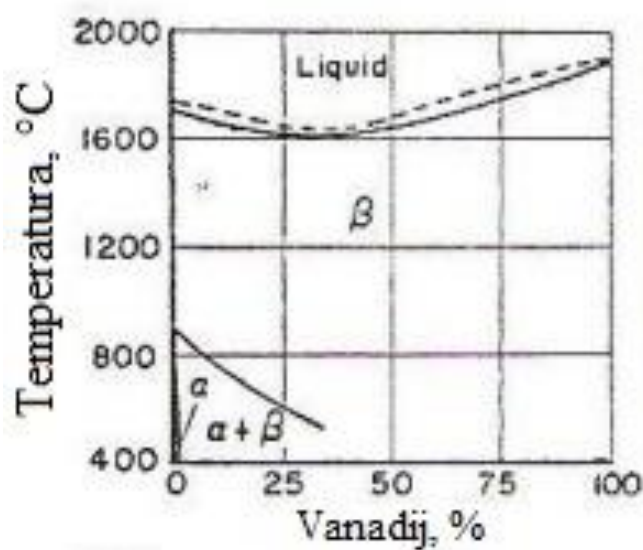
Titanove legure općenito se klasificiraju prema sadržaju α i β faze u njihovoj mikrostrukturi na sobnoj temperaturi. S obzirom na mikrostrukturu razlikuju se α , približno α , $\alpha+\beta$ i metastabilne β legure. Kako samo ime ukazuje α legure ne sadrže β fazu, dok približno α legure sadrže uglavnom α fazu uz tek neznatnu količinu β faze kao rezultat prisutnosti željeza, a ponekad i nekih β stabilizatora. Dvofazne $\alpha+\beta$ legure predstavljaju kompromis između monofaznih α i β legura. One su toplinski očvrstljive i oblikovljive deformiranjem. Metastabilne β legure većinom sadrže β fazu uz tek vrlo mali udio α faze. β legure se nazivaju metastabilnim jer termodinamički gledano nakon dovoljno dugo vremena β faza će se transformirati u ravnotežne konstituente: α fazu i intermetalni spoj. Međutim, u praksi to nije slučaj tako da se često nazivaju i samo β legure [1].

2.3. Titanova legura Ti6Al4V

Titanove alfa + beta ($\alpha+\beta$) legure posjeduju najbolju kombinaciju mehaničkih svojstava i predstavljaju glavni dio proizvodnje titanovih materijala. Najvažnija $\alpha+\beta$ legura je Ti6Al4V koja se proizvodi u količini jednakoj svim ostalim titanovim materijalima (55%). Na slikama 2 i 3 prikazani su dijagrami stanja titanovih legura u ovisnosti o dodatku legirnih elemenata aluminijsa i vanadija [1].



Slika 2 Dijagram stanja titanovih legura u ovisnosti o Al kao legirnom elementu. [4]



Slika 3 Dijagram stanja titanovih legura u ovisnosti o V kao legirnom elementu [5]

Normama propisani kemijski sastav legure Ti6Al4V naveden je u tablici 2.

Tablica 2 Kemijski sastav legure Ti6Al4V [6]

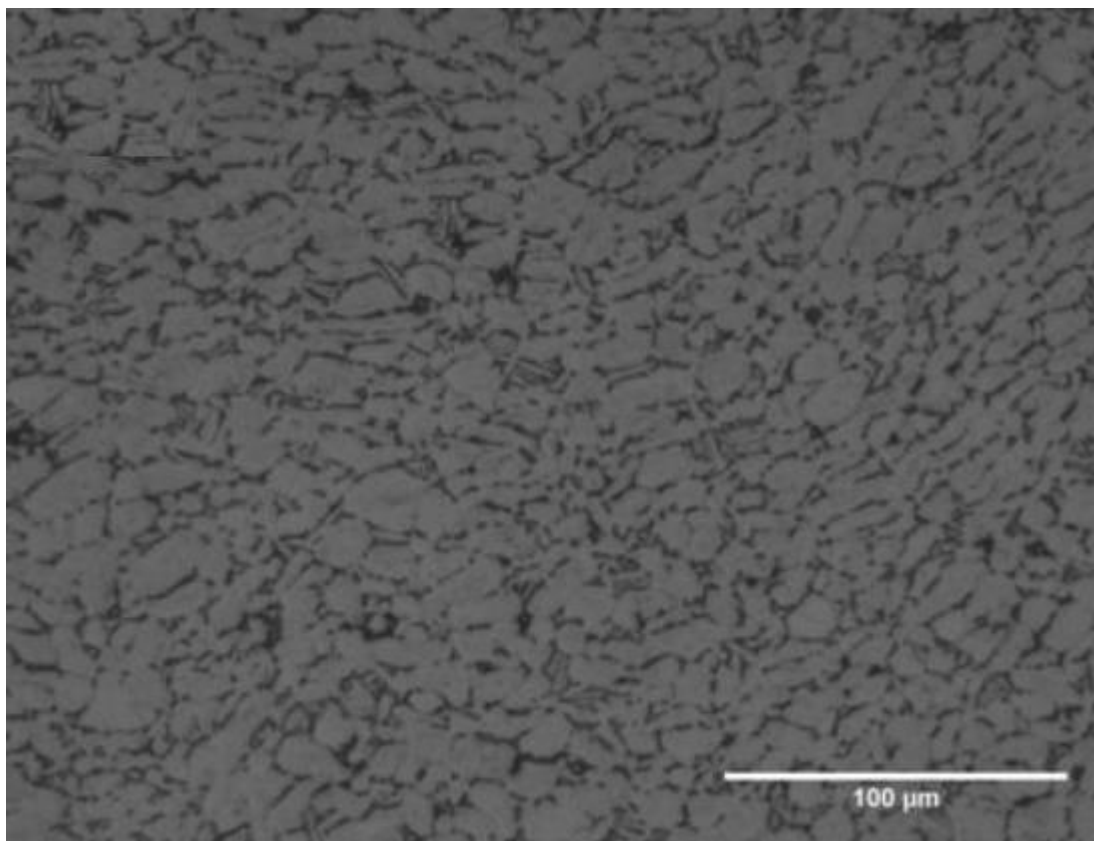
Kemijski element	C	Fe	N ₂	Al	O ₂	V	H	Ti
%	<0,08	<0,25	<0,05	5,50 – 6,76	<0,2	3,50 – 4,50	<0,01	ostalo

Mehanička svojstva legure Ti6Al4V navedena su u tablici 3.

Tablica 3 Mehanička svojstva legure Ti6Al4V [7]

Vlačna čvrstoća	897-1000 MPa
Modul elastičnosti	120 GPa
Istezljivost	14 %
Kontrakcija	30%
Tvrdoća prema Vickersu	342 HV0,1
Poissonov koeficijent	0,342
Smična čvrstoća	550 MPa
Udarni rad loma, KV	17 J

Uobičajeni izgled mikrostrukture legure Ti6Al4V prikazan je na slici 4. Vidljiva je dvofazna $\alpha+\beta$ struktura. Gdje je matrica β faza, svijetlije nagrižena dok su ravnomjerno raspršena tamnija područja α faza [7].



Slika 4 Mikrostruktura legure Ti6Al4V [7]

Ti6Al4V legura, najviše se koriste u zrakoplovnoj industriji (99%) i proizvodnji različitih projektila, za proizvodnju ventila i kuglica ventila, za proizvodnju opreme za kemijsku industriju, za kirurške instrumente i implantate, za dijelove letjelica, oplata i stabilizatore na raznim projektilima, za aksijalne rotore i lopatice kompresora, te u automobilske industriji za razne dijelove odnosno njihove prototipove. Zbog otpornosti na djelovanje morske vode sve više se primjenjuje i u brodogradnji, prvenstveno za vojne brodove i podmornice [2].

Primjeri primjene Ti-legura:

- dijelovi mlaznog motora (slika 5)
- precizno lijevani dijelovi (slika 6)
- umjetni kuk (slika 7).



Slika 5 Mlazni motor izrađen od titanove legure [1]



Slika 6 Precizno lijevani dijelovi od titanovih legura [1]



Slika 7 Umjetni kuk [3]

Na slici 7 shematski je prikazan umjetni kuk. Metalna čašica, glava bedrene kosti i bedrena kost napravljene su od titanove legure Ti6Al4V. Djelomično ili potpuno puknuće kosti česta su pojava. Uzroci mogu biti jaki udarci, nesreće ili pak prirodno trošenje (starenje). No, u svakom slučaju potrebno je naći zamjenski materijal koji će podnijeti sva opterećenja i agresivnu okolinu u kojoj se nalazila kost. Već uobičajen materijal koji zamjenjuje kost je titanova legura Ti6Al4V. Još jedan primjer primjene u stomatologiji vidljiv je na slici 8 [3].



Slika 8 Korijen zuba izrađen od Ti6Al4V [3]

3. Toplinska obrada legure Ti6Al4V

Titanova legura Ti6Al4V može se toplinski obrađivati postupcima žarenja za redukciju zaostalih napreznja, rekristalizacijskim žarenjem te homogenizacijskim žarenjem i umjetnim starenjem.

3.1. Žarenje za redukciju zaostalih napreznja

Žarenje za redukciju zaostalih napreznja je postupak toplinske obrade kod kojeg ne dolazi do faznih transformacija legure. Primjenjuje se u cilju uklanjanja zaostalih napreznja koja mogu nastati u toku obrade oblikovanja deformacijom i li skidanjem strugotine, neujednačenim hlađenjem u procesima lijevanja, kovanja i zavarivanjem. Uklanjanje zaostalih napreznja dovodi do dimenzijske stabilnosti, bolje duktilnosti i smanjenja opasnosti od napetonske korozije. Žarenje za redukciju zaostalih napreznja provodi se zagrijavanjem na temperaturu dovoljnu za uklanjanje postojećih napreznja, u trajanju od 2 do 10 sati, te sporog hlađenja (na zraku). Tijek grijanja i hlađenja prikazuje slika 9 [8].



Slika 9 Tijek grijanja i hlađenja kod žarenja za redukciju zaostalih napreznja [8]

3.2. Homogenizacijsko žarenje titanove legure s naknadnim dozrijevanjem

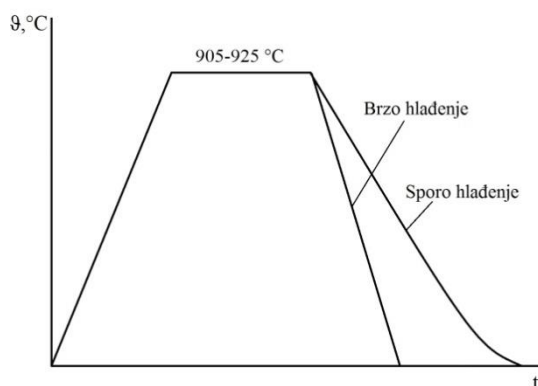
Homogenizacijsko žarenje primjenjuje se uz naknadno dozrijevanje (samo za $\alpha+\beta$ i β -legure) sa ciljem povećanja njihove čvrstoće. Homogenizacijskim žarenjem ostvaruje se β fazna mikrostruktura koja može biti sačuvana pri sobnoj temperaturi ili može doći do djelomične ili potpune martenzitne transformacije ovisno o sastavu legure odnosno njenim pretvorbenim temperaturama M_s i M_f .

$\alpha+\beta$ legure homogenizacijski se žare u blizini α/β prekrystalizacije gdje je udio β faze velik, a α faze malen. Hlađenje može biti sporo ili brzo. Sporim hlađenjem postižu se poligonalna α zrna dobre žilavosti i hladne oblikovljivosti. Brzim hlađenjem postižu se igličasta α zrna dobre lomne žilavosti i otpornosti puzanju.

Gašenjem legure s manjim sadržajem vanadija dolazi do martenzitne transformacije odnosno do stvaranja titanobog martenzita α' , relativno mekane prezasićene faze. Naknadnim zagrijavanjem (dozrijevanjem) dolazi do precipitacije β faze iz prezasićenog martenzita α' . B precipitati povećavaju čvrstoću u odnosu na martenzit suprotno onome kod popuštanja čelika

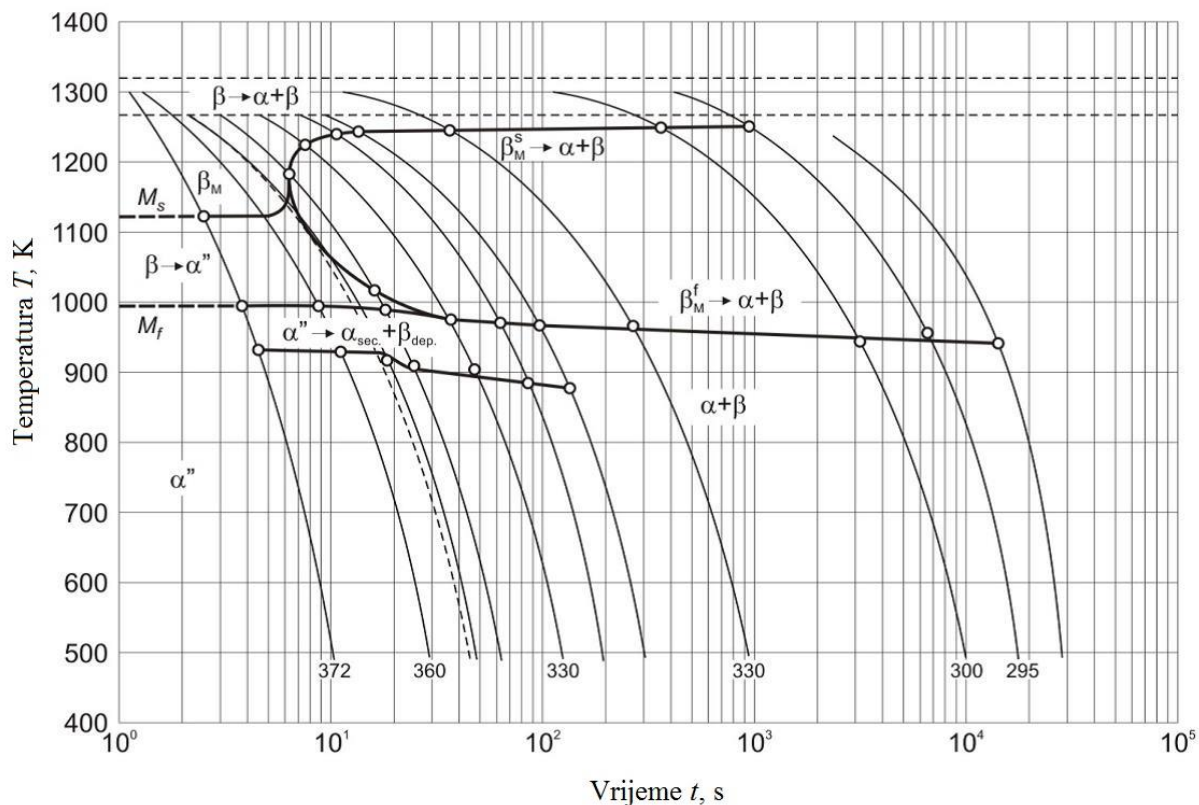
Gašenjem legure s većim sadržajem vanadija ne dolazi do martenzitne pretvorbe nego do stvaranja β_{ss} faze. β_{ss} faza je prezasićeni mješanac iz kojeg dozrijevanjem dolazi do precipitiranja α faze. Na taj način se povisuje čvrstoća i lomna žilavost legure.

Ti6Al4V legura homogenizacijski se žari na temperaturi 905 °C do 925 °C, ohlađuje u vodi i naknadno dozrijeva pri 540 °C u trajanju od nekoliko sati uz nadkrično hlađenje na zraku. Na slici 10 prikazan je tijek grijanja i dva različita načina hlađenjanakon homogenizacijskog žarenja [1].



Slika 10 Tijek grijanja i hlađenja kod homogenizacijskog žarenja

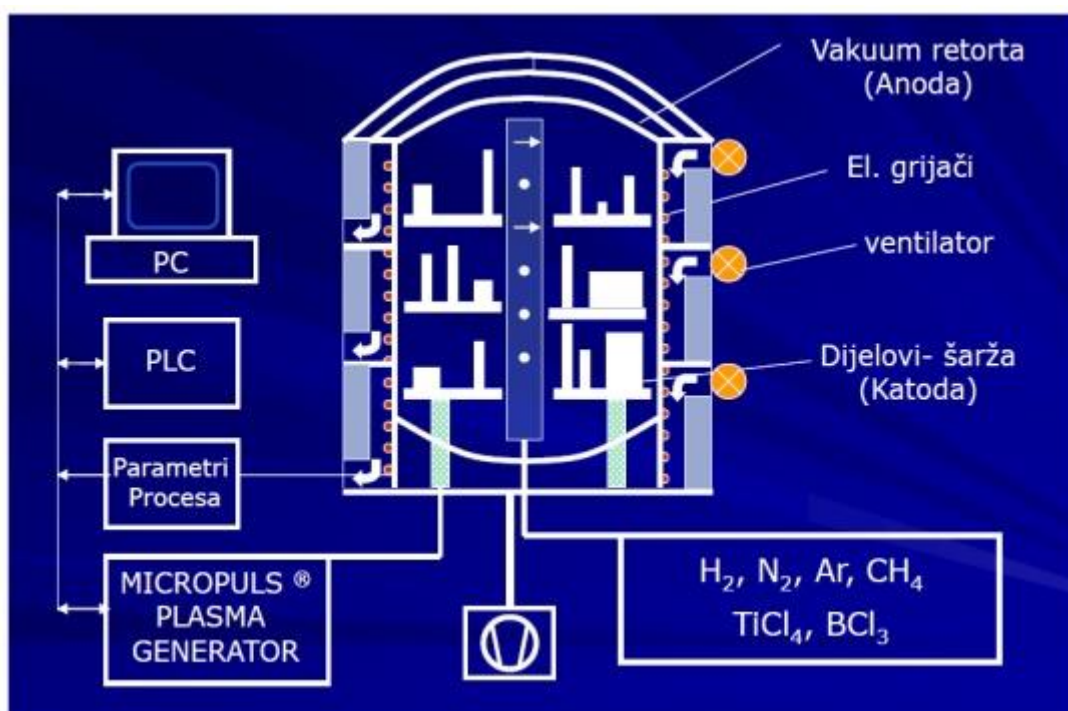
U slučaju brzog hlađenja s temperature homogenizacijskog žarenja mikrostruktura Ti6Al4V legure slična je martenzirnoj strukturi (faza α') povišene tvrdoće (slika 11). U slučaju sporijeg hlađenja nastaje dvofazna $\alpha+\beta$ mikrostruktura niže tvrdoće.



Slika 11 Kontinuirani TTT dijagram hlađenja legure Ti6Al4V [22]

3.3. Nitiranje u plazmi

Nitiranje u plazmi je postupak modifikacije rubnog sloja metalnih obradaka difuzijom dušika. Plazmatski nitirani obradci imaju višestruko povećanu otpornost na adezijsko i abrazijsko trošenje, povećanu otpornost na koroziju, postojanost svojstava pri radu na visokim temperaturama i mali koeficijent trenja [9] [10]. Na slici 11 shematski je prikazan PACVD uređaj.



Slika 12 Shematski prikaz PACVD uređaja [9]

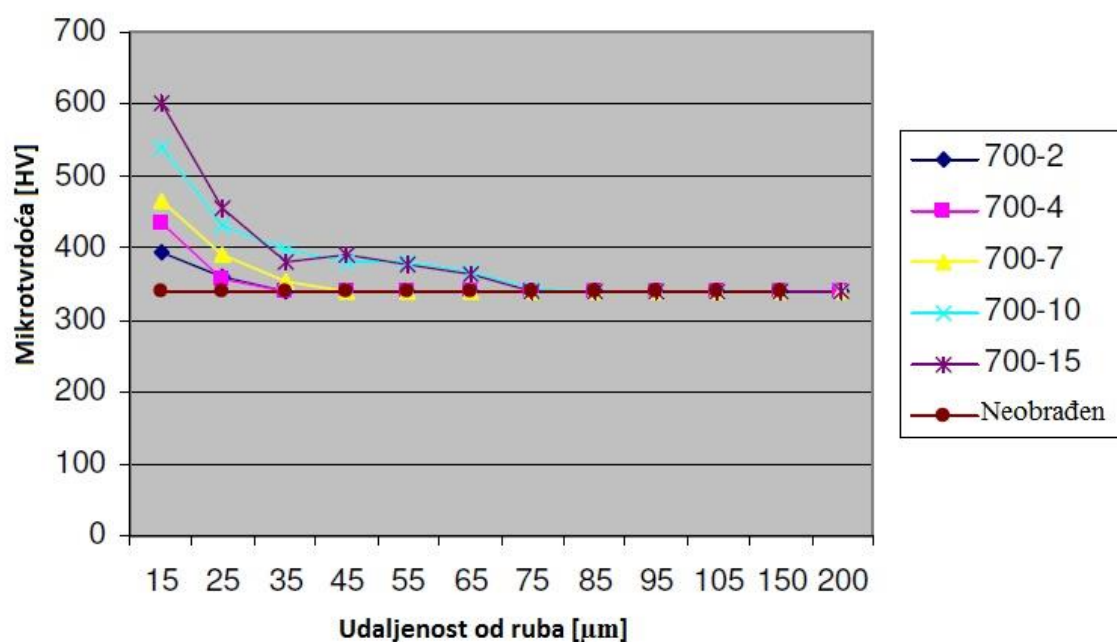
Na Slici 11 prikazan je suvremeni uređaj u kojem je moguće provesti plazmatsko nitiranje i dodatno prevlačenje kemijskim neparivanje potpomognuto plazmom koji će se koristiti u eksperimentalnom dijelu rada. Uređaj koji se sastoji od vakuumske komore s grijačima, vakuumske pumpe, sustava za dobavu plinova (N_2 , Ar , H_2 , CH_4) i prekursora za postupak prevlačenja ($TiCl_4$, BCl_4), generatora plazme, sustava za neutralizaciju nusprodukata prevlačenja te PLC (programabilni logički kontroler) regulacijskog sustava. Dodavajući energiju plinu koji okružuje obratke, inertni i aktivni plinovi se ioniziraju i aktiviraju, odnosno stvorena je kemijski aktivirana plazma koja omogućuje ubrzanu difuziju dušika u

rubni sloj obradka. Cijelim sustavom je vođen PLC uređajima i računalnim programskim sustavom Simens Simatic i upravljačkim programskim sustavom proizvođača [10].

Prednosti nitiranja titanovih legura jesu sljedeće [11]:

- nitiranjem se dobiva vrlo velika otpornost površine dijelova na trošenje, a kod legiranih čelika i vrlo visoka tvrdća na površini
- postojanost tvrdoće i otpornosti na trošenje nitiranih dijelova i kod povišenih temperatura daje velike mogućnosti za primjenu nitiranja kod elemenata koji su izvrgnuti trošenju pri povišenim temperaturama
- nitiranjem se povisuje dinamička izdržljivost, a površine dijelova postaju manje osjetljive na nastanak ureza. Ovo ima naročito značenje kod brzohodnih dijelova izloženih trajno promjenjivim naprezanjima
- otpornost na trošenje postiže se nitiranjem praktično bez deformacija, iskrivljenja ili naprezanja do kojih dolazi kod martenzitnog kaljenja jer pri nitiranju kaljenja nema. To je u mnogim praktičnim slučajevima odlučujuća prednost
- moguće je postići, odgovarajućim načinom, da pojedine željene površine ostanu nenitrirane nanošenjem zaštite

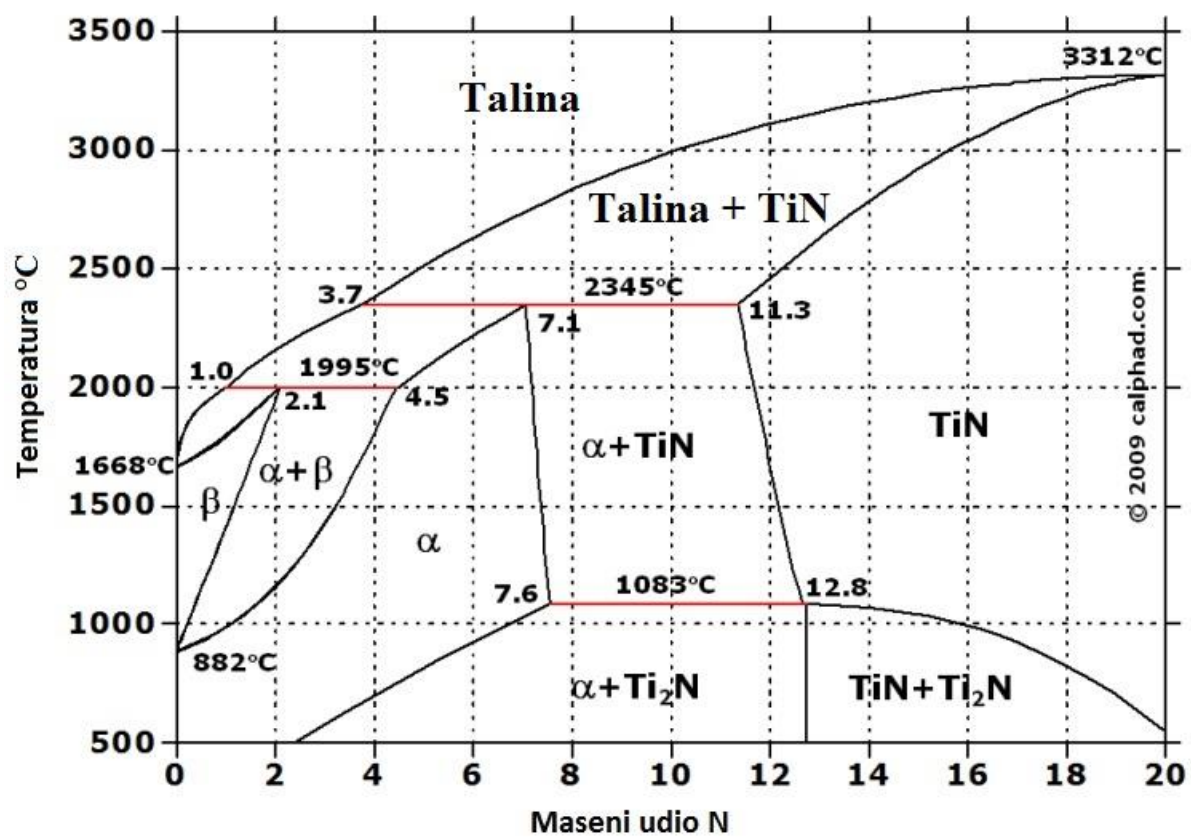
S gledišta otpornosti na trošenje nitiranje se primjenjuje tamo gdje postoji translatorskih mehanizama te u pojedinim vitalnim dijelovima i to u cilju smanjenja trošenja tih dijelova da bi se preciznost rada u eksploataciji što dulje održala. U medicini je izrazito važno da nitirani sloj uspori odvajanje čestica (trošenje) zbog komadića nečistoća koji izazivaju povećano trošenje i razne komplikacije u ljudskom tijelu. Na slici 12 prikazan je učinak obrade nitiranjem na tvrdoću po presjeku uzorka u ovisnosti o trajanju postupka na temperaturi od 700 °C [10].



Slika 13 Učinak obrade nitriranjem na tvrdoću po presjeku uzorka u ovisnosti o trajanju postupka (od 2 do 15 sati) na temperaturi od 700 °C [12]

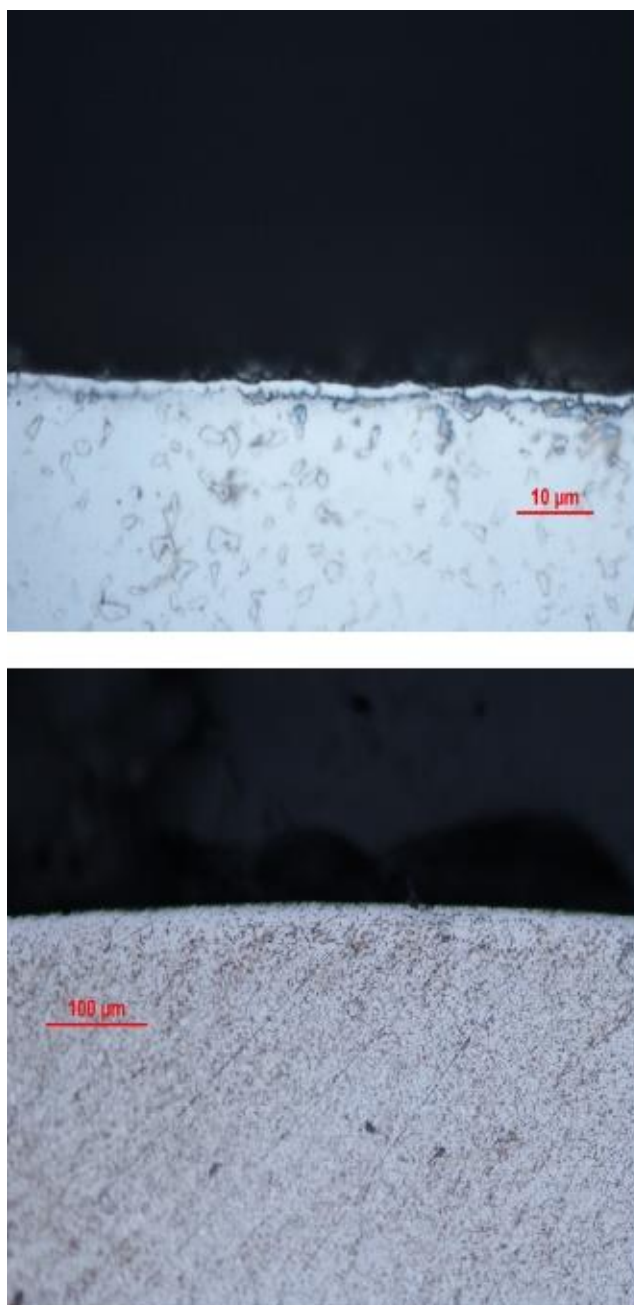
Na slici 12 prikazan je dijagram tvrdoće po presjeku uzoraka obrađenih nitriranjem u odnosu na neobrađeni uzorak. Postupak nitriranja odvijao se na 700 °C, no s različitim vremenima trajanja. Već nakon 2 sata primjećuje se porast tvrdoće na površinskom sloju od oko 50 HV, dok nakon 15 sati nitriranja dobivamo povećanje od 250 HV što bitno poboljšava otpornost na trošenje [12].

Razlog povećanja tvrdoće je obogaćivanje površine dušikom (N). Na slici 13 vidljiv je utjecaj temperature u ovisnosti o masenom udjelu dušika. TiN je izuzetno tvrdi keramički materijal koji štiti površinu alata ili konstrukcijske dijelove od trošenja. Ima plošno centriranu kubičnu rešetku (FCC). Bojom podsjeća na zlato. Zbog svoje neotrovnosti koristi se i kao prevlaka na medicinskim umecima. Ti_2N poznat je kao „bijeli TiN“ koji također ima visoku tvrdoću [13].



Slika 14 Dijagram stanja Ti-N [14]

Primjer mikrostrukture plazmatski nitrirane legure Ti6Al4V prikazan je na slici 14.



Slika 15 Mikrostruktura Ti6Al4V legure nakon plazmatskog nitriranja na 700 °C u trajanju od 7h [12]

Analizom na svjetlosnom mikroskopu utvrđeno je da plazmatski nitrirana legura Ti6Al4V na 700 °C i vrijeme trajanja 7 sati ima izrazito mali difuzijski sloj debljine 28,74 μm [12].

4. Metode karakterizacije

4.1. Metalografska priprema i analiza mikrostrukture

Metalografija se bavi analizom strukture materijala. Pri tome se analizira makrostruktura (golim okom: boja, sjaj) i/ili mikrostruktura (na svjetlosnom ili elektronskom mikroskopu). Također to je znanost o razvijanju strukture [15].

Priprema uzorka za analizu sastoji se od više koraka[15]:

- Izrezivanje
- Ulijevanje uzoraka
- Brušenje
- Poliranje
- Nagrizanje

4.1.1. Rezanje

Da bismo započeli analizu prvo moramo izrezati uzorak od strojnog dijela koji analiziramo i to vrlo preciznim i specijaliziranim alatima i napravama (dijamantne ploče) ili napraviti uzorak od materijala istovjetnog kao i materijal dijela koji analiziramo. Na slici 15 je naprava za rezanje i dijamantna ploča [15].



Slika 16 Naprava za rezanje s dijamantnom reznom pločom [16]

4.1.2. Ulijevanje uzoraka u polimernu masu

Uzorak ulijevamo u polimernu masu iz više razloga. Jedan od njih je da zaštiti uzorak od vanjskih uzroka, drugi je taj da dobivamo uniformni oblik uzorka za automatsku pripremu na strojevima za brušenje/poliranje i daljnju obradu i analizu. Također, na ulivenom uzorku se mogu bolje analizirati rubovi na kojima bi nam inače razne greške mogle promaknuti. Uzorke ulijevamo u polimernu masu koja može biti duromerna ili plastomerna [15].

Polimerna masa s kojom ulijevamo uzorak mora imati što manju kontrakciju kako nam se uzorak nebi odvojio od mase i tako nam onemogućio analizu na mikroskopu. Poželjna je što manja adhezija kako se nebi zalijepio uzorak za kalup. Nužna je i ista otpornost na abraziju kao kod uzorka kako nam se kod brušenja nebi dogodilo da imamo udubina ili izbočine na uzorku ili na masi. Masa mora imati mogućnost poliranja. Na slici 16 je uređaj za ulijevanje uzorka [15].



Slika 17 Uređaj za učvršćivanje uzorka (zalijevanje) u polimernoj masi (topli postupak)

4.1.3. Brušenje

Brušenjem nastojimo skinuti sloj prljavštine, apsorbiranih plinova, oksida i plastično deformiranog sloja na uzorku, kako bi nam ostao materijal koji je referentan materijalu koji se ispituje [15].

Parametri brušenje jesu sljedeći [15]:

- Vrsta brusnog papira
- Kemijski sastav abraziva
- Zrnatost i oblik abraziva
- Sredstvo za podmazivanje
- Sila brušenja
- Vrijeme brušenja
- Brzina okretanja brusnog diska

4.1.4. Poliranje

Poliranjem uzorak dovodimo do zrcalnog sjaja. Radi se na istom principu kao i kod brušenja, ali s manjom veličinom abrazivnih čestica koje daju sjajnu, glatku površinu. U poliranom stanju analiziramo porozitet, nemetalne uključke i pukotine [15].

4.1.5. Nagrizanje (jetkanje)

Nagrizanje uzorka je postupak selektivnog korodiranja površine s namjerom da se istakne mikrostruktura uzorka. Na ovaj način možemo vidjeti kristalna zrna i ostale karakteristike materijala nevidljive u nenagriženom stanju. Parametri za nagrizanje su sredstvo za nagrizanje, vrijeme, temperatura ili električna struja [15].

Prema tome postoje i razni postupci nagrivanja [15]:

- Kemijsko nagrivanje – obavlja se na čelicima, lakim i obojenim materijalima. Čelike nagrivate u 3% nitalu (3% HNO_3 + alkohol)
- Elektrolitičko nagrivanje – postupak kojim se nagrivate nehrđajući čelici
- Obojeno nagrivanje – svako zrno oboji se u drugu boju, koristi se za analizu granica zrna, ali otežava analizu mikrostrukture
- Termičko nagrivanje – koristi se za keramiku

Za analizu mikrostrukture legure Ti6Al4V legure primjenjuje se otapalo Kroll's reagent u sastavu 2-6 ml HNO_3 na 100 ml destilirane vode. Nagrivanje traje približno jednu minutu.

4.2. Analiza svjetlosnom mikroskopijom

Mikroskopi su instrumenti pomoću kojih možemo vidjeti povećane slike malih predmeta. Da bi lakše razumjeli princip rada elektronskog mikroskopa potrebno je najprije prisjetiti se na koji način radi svjetlosni mikroskop. Svjetlosni mikroskopi za stvaranje povećane slike predmeta koriste snop svjetlosti. Snop svjetlosti osvjetljava objekt koji promatramo te zatim prolazi kroz optički sustav mikroskopa koji omogućuje stvaranje njegove povećane slike. Optički sustav mikroskopa građen je od niza leća, a može se podijeliti na dva osnovna dijela: okular i objektiv. Objektiv je građen od sustava leća, a okrenut je prema predmetu (objektu) koji promatramo. Kroz okular se gleda u mikroskop i također je građen od sustava leća [17].

Svjetlost kojom osvjetljavamo predmet prolazi kroz tzv. kondenzor koji može biti građen od jedne ili više leća, a njegova je uloga da sabire zrake svjetlosti na uzorku koji promatramo kako bi on bio što bolje osvjetljen. Svjetlost zatim prolazi kroz uzorak i ulazi u leće objektiva koje stvaraju prvu povećanu sliku predmeta. Leće okulara imaju ulogu da još više povećaju sliku predmeta koju daje objektiv. Moderni svjetlosni mikroskopi mogu postići povećanje od 1.000-3.000 x te omogućavaju oku da razluči objekte koji su međusobno udaljeni i do 0,0002 mm. Kaže se da je moć razlučivanja svjetlosnog mikroskopa koji koristi vidljivi dio spektra 0,2 mm (mm - mikrometar, 1 mm = 10⁻⁶ m). Kod mikroskopa koji koriste ultraljubičasti dio spektra mogu se razlučiti strukture koje su međusobno udaljene i do 0,1 mm. U nastojanju da se postigne bolje razlučivanje i na taj način omogućiti promatranje još sitnijih struktura, utvrđeno je da moć razlučivanja mikroskopa nije ograničena samo brojem i kvalitetom leća, već također i valnom duljinom svjetlosti koja se koristi za osvjetljavanje promatranog objekta. Na slici 18 je svjetlosni mikroskop na FSB-u [17].



Slika 18 Analiza uzorka na svijetlosnom mikroskopu

4.3. Analiza skenirajućom elektronskom mikroskopijom

Elektronski mikroskopi umjesto snopa svjetlosti koriste snop elektrona – mala duljina vala elektrona omogućava im da postignu mnogo bolju moć razlučivanja. Dvadesetih godina prošlog stoljeća otkriveno je da se ubrzani elektroni u vakuumu ponašaju poput zraka svjetlosti, odnosno da imaju svojstva vala. Oni se kreću pravocrtno i njihova je duljina vala oko 100 000 puta manja od duljine vala svjetlosti. 1924. godine H. Bosch je pokazao da električno i magnetsko polje djeluju na elektrone na isti način kao što staklene leće djeluju na svjetlost. Od konstrukcije prvog transmisijskog elektronskog mikroskopa koji je imao mogućnost povećanja od samo 17 puta, elektronska optika se brzo usavršavala i mogućnosti mikroskopa postajale su sve veće. Današnji elektronski mikroskopi postižu moć razlučivanja od 0,1 nm i povećanje od čak 1 000 000 puta. Ovi su složeni instrumenti omogućili da zavirimo u svijet unutar stanica živih bića, da upoznamo građu bakterija i virusa, pa čak i da vidimo molekulu deoksiribonukleinske kiseline (DNK) [17].

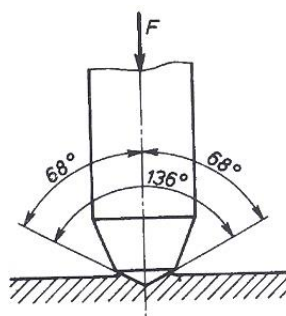
Put zraka elektrona i raspored njegovih leća u osnovi je sličan onome kod svjetlosnog mikroskopa. Međutim, umjesto izvora svjetlosti u elektronskom mikroskopu postoji izvor elektrona, a umjesto staklenih leća za sabiranje ili rasipanje zraka elektrona koriste se tzv. elektronske leće. Elektronska leća može djelovati na snop elektrona pomoću električnog polja pa se takva leća naziva elektrostatska leća, ili pomoću magnetskog polja te je u tom slučaju zovemo magnetskom lećom. Kod elektrostatskih leća električno polje stvara nabijeni prstenasti kondenzator, dok se kod magnetskih leća magnetsko polje stvara oko zavojnice kojom teče struja. [17] Kod ovog tipa mikroskopa na uzorak se projicira uzak snop elektrona koji se pomiče (pretražuje) po njegovoj površini. Pri tome može doći do raspršivanja elektrona na uzorku ili stvaranja tzv. sekundarnih elektrona (elektroni koji se emitiraju s površine uzorka). Ovi raspršeni i sekundarni elektroni se zatim sakupljaju i detektiraju pomoću posebnog elektroničkog uređaja. Pri tome svakom pretraženom dijelu uzorka odgovara jedna točka na ekranu; što veći broj elektrona uređaj detektira, točka je svijetlija. Kako snop elektrona prelazi preko uzorka, na ekranu se stvara slika predmeta sastavljena od mnoštva točaka. Pretražni elektronski mikroskopi koriste se za istraživanje površina oni stvaraju detaljnu i realističnu trodimenzionalnu sliku površine objekta koji promatramo [17].

4.4. Ispitivanje mikrotvrdoće prema metodi Vickers

Mikrotvrdoća prema metodi Vickers određuje se utiskivanjem penetratora u uzorak. Penetrator je četverostrana istostranična piramida izrađena od dijamanta s vršnim kutem od 136° prikazana na slici 19. Utiskivanje se vrši određenom silom koja je u rasponu od HV 0.01 do HV 100. Za određivanje mikrotvrdoće najčešća sila utiskivanja je u rasponu od HV 0.01 do HV 1. Ispitivanja su pokazala da izmjerene vrijednosti tvrdoće nisu jednake za sve promatrane sile. Tako kod opterećenja sa silama manjim od 20 N vrijednosti tvrdoća nisu jednake onima koje su izmjerene kod opterećenja sa silama višim od 20N. Zbog navedenog ovi rezultati nisu usporedivi s tvrdoćama dobivenim ispitivanjima pri viokim opterećenjima. Ovisno o opterećenjima, pri Vickersovoj metodi mjerenja razlikuju se tipovi tvrdoća navedeni tablicom 4 [18]:

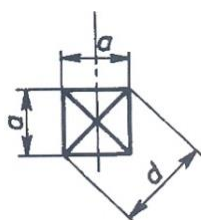
Tablica 4 Tipovi tvrdoća prema Vickersu s obzirom na opterećenje

Konvencionalna tvrdoća		Semi-mikrotvrdoća		Mikrotvrdoća	
Oznaka	Ispitna sila F [N]	Oznaka	Ispitna sila F [N]	Oznaka	Ispitna sila F [N]
HV 5	49,03	HV 0,2	1,961	HV 0,01	0,09807
HV 10	98,07	HV 0,3	2,942	HV 0,015	0,1471
HV 20	196,1	HV 0,5	4,903	HV 0,02	0,1961
HV 30	294,2	HV 1	9,807	HV 0,025	0,2452
HV 50	490,3	HV 2	19,61	HV 0,05	0,4903
HV 100	980,7	HV 3	29,42	HV 0,1	0,9807



Slika 19 Izgled i vršni kutevi penetratora kod Viskers-ovog tvrdomjera

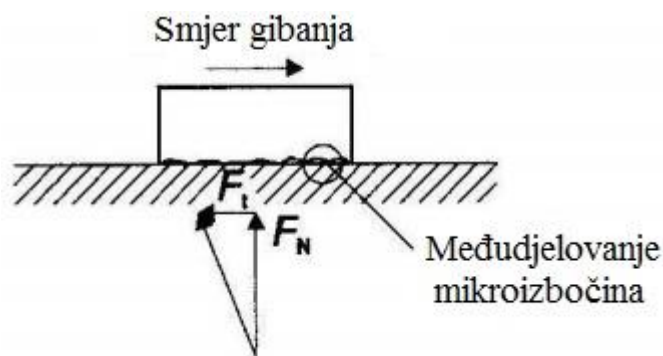
Opterećenje traje 10-15 sekundi nakon čega na uzorku ostaje otisak dijamantnog penetratora. Pod mikroskopom se precizno izmjeri dijagonale otiska. Na temelju dijagonala izračuna se srednja vrijednost. Unosom srednje vrijednosti dijagonala u računalu dobivamo konačnu vrijednost tvrdoće. Na slici 20 prikazan je otisak dijamantnog penetratora [18].



Slika 20 Otisak penetratora na Vickers-ovom tvrdomjeru

4.5. Ispitivanje adhezijskog trošenja metodom „Block on ring“

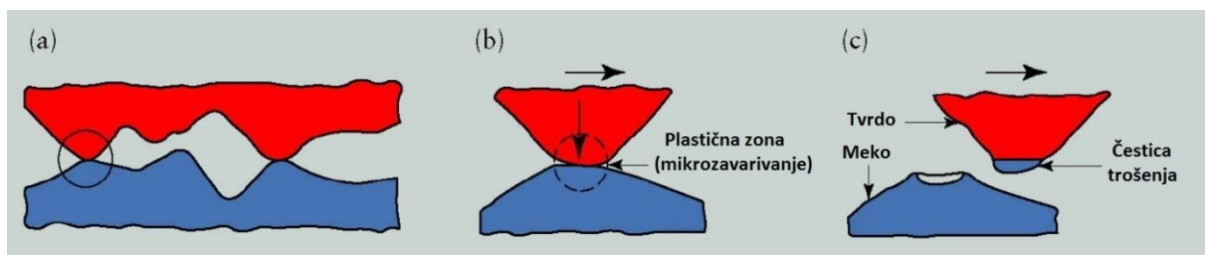
Adhezijsko trošenje karakterizira prijelaz materijala s jedne klizne plohe na drugu pri relativnom gibanju, a zbog procesa zavarivanja krutih faza. Na slici 21 vidljive su klizne plohe.



Slika 21 Prikaz kontaktne površine kod adhezijskog trošenja [18]

Za materijale koji nisu skloni stvaranju mikrozavarenih spojeva kažemo da su inkompatibilni i to je osnovni zahtjev na materijale tarnog para u slučaju kada postoji opasnost od adhezije. Inkompatibilnost se može definirati samo kao svojstvo tarnog para, a ne materijala pojedinačno. Na inkompatibilnost povoljno utječu razlike u kemijskom sastavu i kristalnoj strukturi površina u kontaktu. Na slici 22 prikazan je jedinični događaj adhezijskog trošenja kod kojeg dolazi do odvajanja čestice [18, 19]:

- (a) Kontakt dvije izbočine
- (b) Adhezija između dvije izbočine
- (c) Otkidanje (eventualno) i oblikovanje čestica trošenja,



Slika 22 Jedinični događaj adhezije [20]

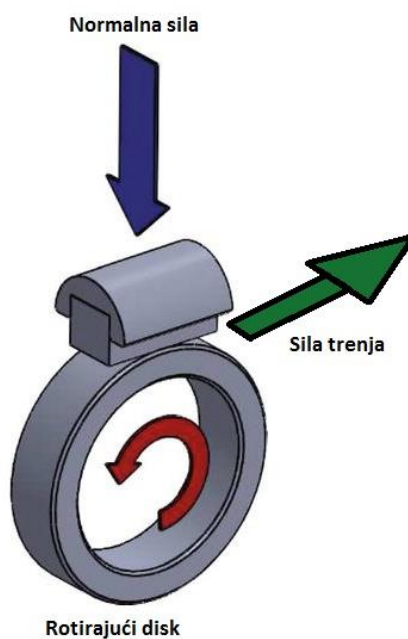
Dobra inkompatibilnost pojavljuje se u slijedećim triboparovima [18]:

- Čelik/ležajni materijal
- Nitiranje, CVD, PVD
- Keramika/keramika

Loša inkompatibilnost pojavljuje se u slijedećim triboparovima [18]:

- Ferit/ferit
- Ferit/austenit
- Austenit/austenit

Metoda određivanja otpornosti na adhezijsko trošenje provodi se metodom „Block on ring“ prema normi ASTM G 77. Disk rotira određenom brzinom dok gornji blok konstantnim opterećenjem pritišće površinu diska. Uzorak se nalazi u gornjem bloku koji je povezan s oprugom. Uslijed kontakta pri rotaciji javlja se sila trenja. Sila trenja uzrokuje otklon opruge koji se bilježi za određeno vrijeme ispitivanja. Poznavajući konstantu opruge i vrijednosti otklona opruge može se izračunati sila trenja. Na slici 23 shematski je prikazana „Block on ring“ metoda [18].



Slika 23 Shematski prikaz „Block on ring“ metode [21]

Iz navedenog proizlaze slijedeći parametri važni za provedbu ispitivanja adhezijskog trošenja klizanjem kvadratičnog uzorka po kliznom prstenu (metoda „block on ring“) [21]:

- Brzina vrtnje kliznog prstena
- Vrijeme ispitivanja
- Normalna sila (pritiskanja uzorka na prsten)
- Dimenzije prstena
- Oblik i dimenzije ispitnog uzorka
- Vrsta kliznog kontakta
- Temperatura okoliša
- Primjena maziva.

EKSPERIMENTALNI DIO

5. Plan pokusa i provedba ispitivanja

Eksperimentalni dio rada sastoji se od:

- Ispitivanja hrapavosti
- Plazmatskog nitriranja ispitnih uzoraka
- Izrezivanja uzorka i pripreme za metalografsku analizu
- Mikroskopske analize na svjetlosnom i SEM mikroskopu
- Mjerenje tvrdoće Vickers metodom
- Ispitivanja otpornosti na adheziju i analize traga trošenja

5.1. Ispitivanje hrapavosti

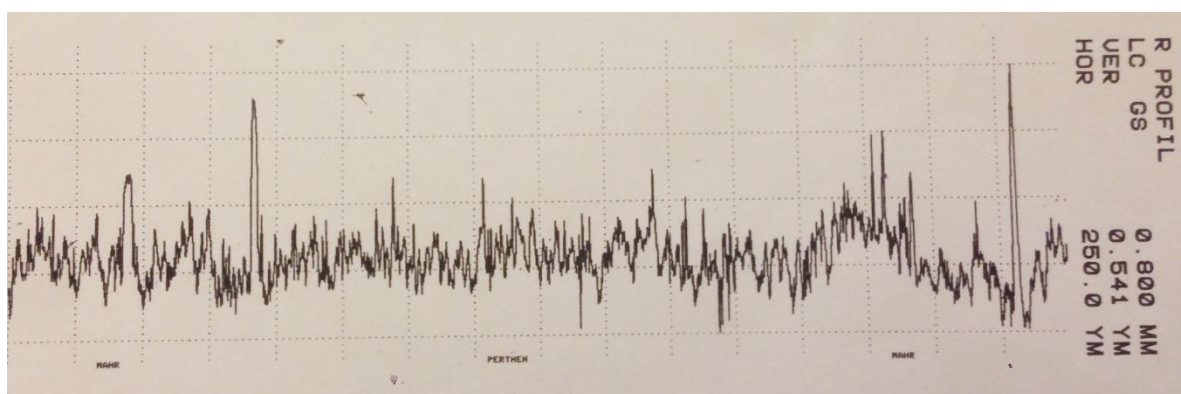
Ispitni uzorci promjera 15 mm i debljine 3 mm od legure Ti6Al4V izrezani su iz šipke promjera 15 mm i duljine 100 mm. Nakon izrezivanja uzorci su strojno brušeni na brusilici, a potom su ručnim brušenjem završno obrađeni na istu kvalitetu površine. Ručno brušenje provedeno je vodobrusnim papirom s abrazivom SiC zrnatosti #300, #600 i #1000, uz ispiranje brušene površine vodom. Nakon ručnog brušenja izmjerena je hrapavost uzoraka. Rezultati mjerenja hrapavosti uz 6 ponavljanja prikazani su u tablici 5.

Tablica 5 Rezultati mjerenja hrapavosti uz 6 ponavljanja

	Srednja vrijednost, μm	Standardna devijacija
R_{max}	1,904	0,308
R_z	1,397	0,209
R_a	0,143	0,018

- R_{\max} je najveća visina neravnina koja je definirana kao udaljenost između dva pravca paralelna sa srednjom linijom profila, povučena tako da u granicama mjerne duljine dodiruju najvišu, odnosno najnižu točku profila.
- R_z je srednja visina neravnina koja je jednaka zbroju aritmetičke sredine apsolutnih vrijednosti visine pet najviših vrhova i aritmetičke sredine apsolutnih vrijednosti pet najvećih dubina na mjernoj duljini.
- R_a je srednje aritmetičko odstupanje profila koje je jednako srednjoj aritmetičkoj vrijednosti apsolutnih vrijednosti visine profila neravnina na mjernoj duljini.

Profil hrapavosti Ti6Al4V legure prikazan je na slici 24. Ostali rezultati ispitivanja hrapavosti nalaze se u prilogu (1).



Slika 24 Profil hrapavosti Ti6Al4V legure

5.2. Plazmatsko nitriranje

Eksperimentalni dio rada započet je plazmatskim nitriranjem uzoraka. Od ukupno 6 uzoraka, 4 su bila namijenjena za ovaj postupak. Princip rada detaljno je opisan u teorijskom dijelu rada pod poglavljem 3.3. Nitriranje je provedeno u uređaju Micropuls PACVD unit pc 70/90. U tablici 6 prikazani su parametri plazmatskog nitriranja.

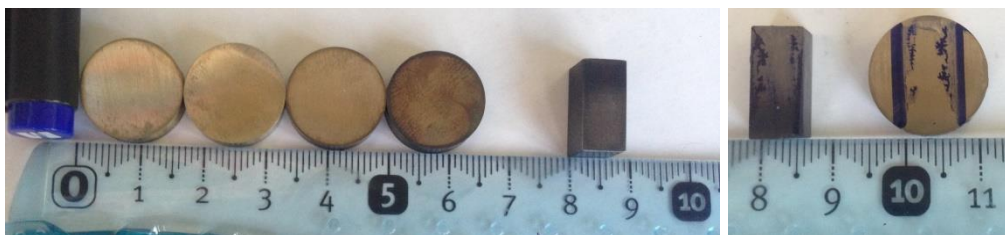
Tablica 6 Parametri plazmatskog nitriranja [23]

Parametar	Vrijednost
Temperatura nitriranja	600 °C
Trajanje nitriranja u plazmi	9 h
Sastav plinske smjese	63% H ₂ , 32% N ₂ , 5% Ar
Tlak u vakuumskoj komori	2 mbar
Napon plazme	560 V
Snaga izvora plazme	1000 W

Nakon plazmatskog nitriranja uzorci su zlatne boje što je rezultat difuzije dušika (N) u površinski sloj. Spajanjem dušika (N) s titanom nastaje tvrda faza TiN koja odgovara dobivenoj boji na površini nakon provedenog postupka. Mehanička svojstva su razrađena u nastavku eksperimentalnog rada.

5.3. Izrezivanje uzoraka i priprema za metalografsku analizu

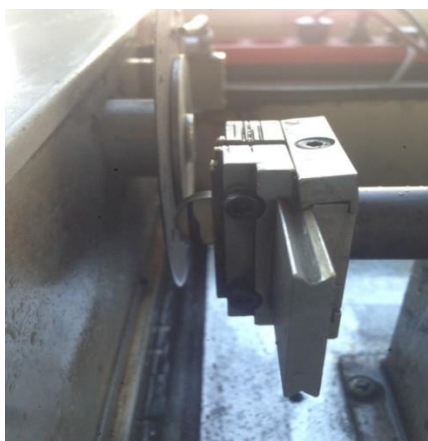
Da bi uzorke mogli metalografski ispitati potrebno ih je izrezati u uniformni oblik koji je prikladan za daljnju analizu. Zbog ograničenog otvora za prihvata uzorka kod „block on ring“ metode izrezali smo uzorke na širinu 7 mm. Na slici 25 prikazani su uzorci prije izrezivanja na željene dimenzije.



Slika 25 Označavanje uzoraka na željene dimenzije prikladne za daljnju analizu

5.3.1. Izrezivanje

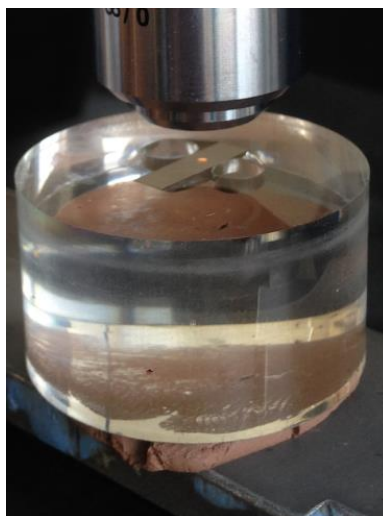
Za izrezivanje titanove legure koja je žilava koristi se pila s vodenim hlađenjem. Nakon zacrtanih dimenzija, uzorak se pritegne u škripac, iznad rotacijskog dijela se stavi zaštitna plastika koja štiti od prskanja vode i eventualnih odvojenih čestica. Uzorak se ručno primakne na rotirajući disk pile i odreže. Na slici 26 je metalografska rezalica s dijamantnom reznom pločom.



Slika 26 Metalografska rezalica s dijamantnom reznom pločom

5.3.2. Priprema uzorka za analizu na mikroskopu

Kako bi na mikroskopu dobili jasnu sliku mikrostrukture uzorak treba dobro pripremiti. Prvo ga treba zaliti u polimernu masu. Orijentacija uzorka u polimernoj masi je takva da ispitna površina bude poprečni presjek uzorka kako bi mogli promatrati promjene nastale obradom površine i jezgru. Na slici 27 je uzorak zaliven u polimernu masu. S njime se sada može lakše rukovati u daljnjoj obradi.



Slika 27 Uzorak uliven u polimernu masu

Nakon ulijevanja u polimernu masu ispitna površina se brusi. Brušenje je postupak obrade odvajanjem čestica kojim postizemo glatku ujednačenu površinu. Na slici 28 prikazan je uređaj za strojno brušenje. Na rotacijsku ploču postavi se brusni papir željene granulacije. Uzorak se ručno pritisne na rotirajući brusni papir približno konstantnom silom. To je poluautomatski postupak.



Slika 28 Uređaj za strojno brušenje metalografskih uzoraka

Nakon brušenja slijedi poliranje. U principu isti postupak kao i kod brušenja samo sada je korištena finija granulacija brusnog papira. Uz finiju granulaciju korištena je i pasta za poliranje, abraziv. Postupak traje dok se ne postigne glatka, zrcalna površina. Na slici 29 je uređaj za poliranje.



Slika 29 Uređaj za pripremu metalografskih uzoraka poliranjem

5.4. Analiza mikrostrukture na svjetlosnom i SEM mikroskopu

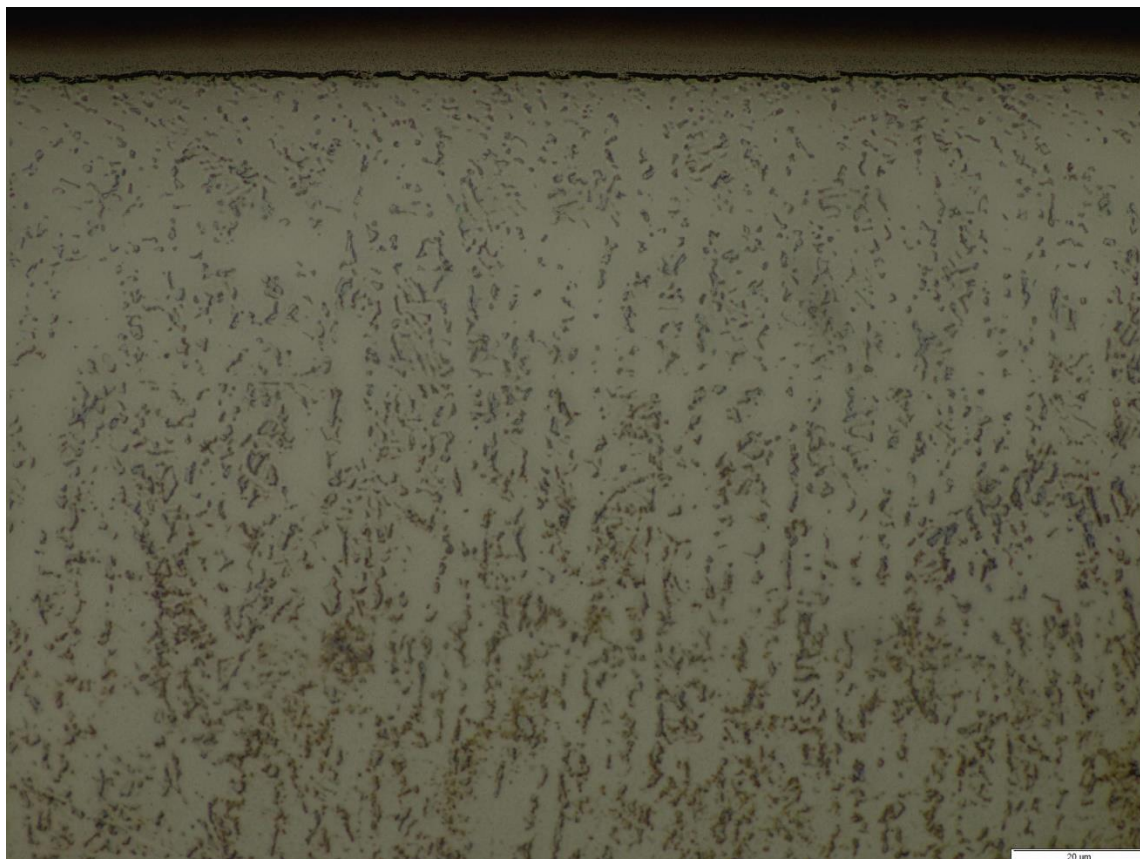
Na svjetlosnom mikroskopu promatrana je jezgra i rub uzorka s različitim povećanjima. Pri povećanju 1000 puta slika 30 vidljiva je dvofazna $\alpha+\beta$ mikrostruktura. Matrica je β faza (BCC rešetka) svjetlije boje, a jednoliko raspršena tamnija područja prikazuju α fazu (HCP rešetka). β faza ima visoku čvrstoću, dobru žilavost i dobru otpornost rastu pukotine. Njena primjena ograničena je pri povišenim temperaturama (do 370 °C), dok je pri niskim temperaturama krhka. α faza daje vrlo dobru otpornost na puzanje, dobru žilavost i čvrstoću pri sniženim temperaturama.



Slika 30 Jezgra uzorka Ti6Al4V legure na svjetlosnom mikroskopu pri povećanju 1000:1

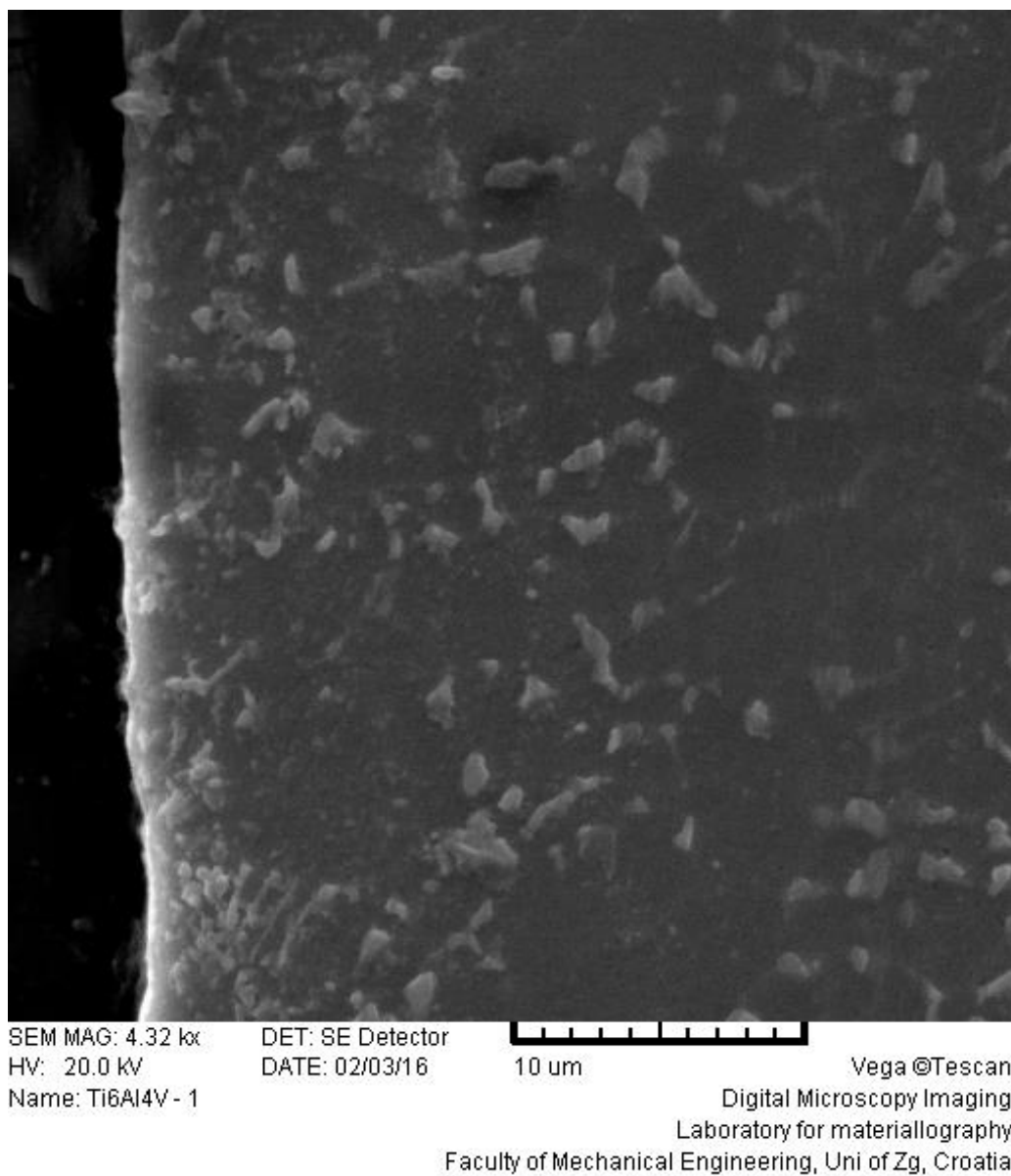
Zbog plazmatskog nitriranja koje je primijenjeno na uzorku zanimljivo je vidjeti mikrostrukturno stanje uz rub uzorka. Slika 31 je snimljena na svjetlosnom mikroskopu uz povećanje 1000 puta. Vidljivo je smanjenje koncentracije α faze što je posljedica plazmatskog

nitiranja. To područje predstavlja difuzijsku zonu, no bez zone spojeva što znači da nema promjene kristalne građe, odnosno kristalna rešetka je ostala ista. Mehanička svojstva površinskog sloja ispitana su u daljnjim mjerenjima ovog rada.



Slika 31 . Rub uzorka plazmatski nitrirane Ti6Al4V legure na svjetlosnom mikroskopu pri povećanju 1000:1

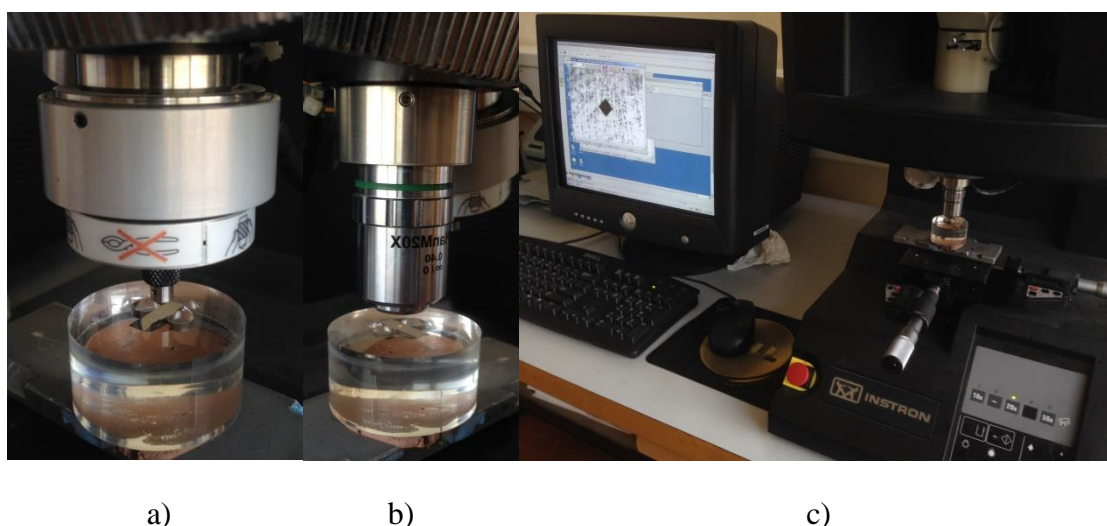
Skenirajući elektronski mikroskop omogućuje veća povećanja. Napravljena je slika rubnog dijela uzorka pri povećanju x4320 na slici 32. Vidljiva je difuzijska zona uz dvofaznu mikrostrukturu. Pri ovom povećanju β faza je tamnije boje, dok je α faza svjetlije boje.



Slika 32 Rub uzorka plazmatski nitrirane Ti6Al4V legure snimljen elektronskim skenirajućim mikroskopom

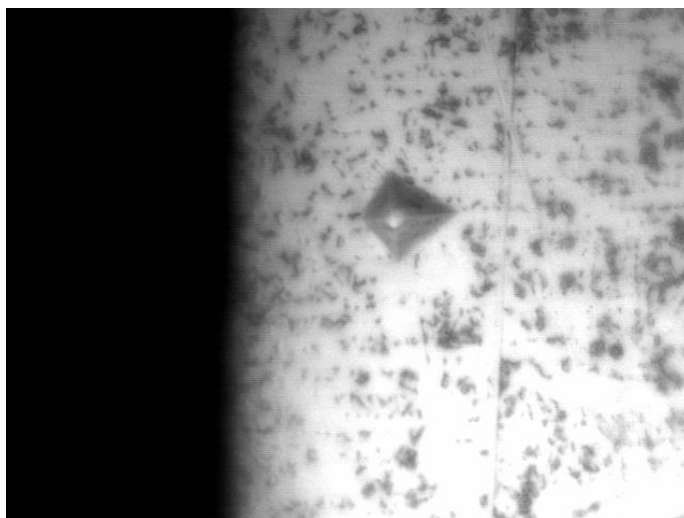
5.5. Iptivanje mikrotvrdoće metodom Vickers

Mikrotvrdoća je ispitana kako bi se prikazalo eventualno povećanje tvrdoće u površinskom plazmatski nitriranom sloju. Mikrotvrdoća je ispitana na tvrdomjeru tipa "Tukon 2100B Micro-Vickers Testing Instrument" (Instron Corporation). Postupak se sastoji od utiskivanja dijamantnog penetratora željenim opterećenjem u trajanju od 10 sekundi. Nakon rasterećenja pod mikroskopom je promatran otisak koji je oblika kvadrata. Na otisku je mjerena duljina dijagonala. Na temelju duljine dijagonala računalo daje vrijednosti tvrdoće. Na slici 33 prikazan je postupak ispitivanja mikrotvrdoće prema metodi Vickers.



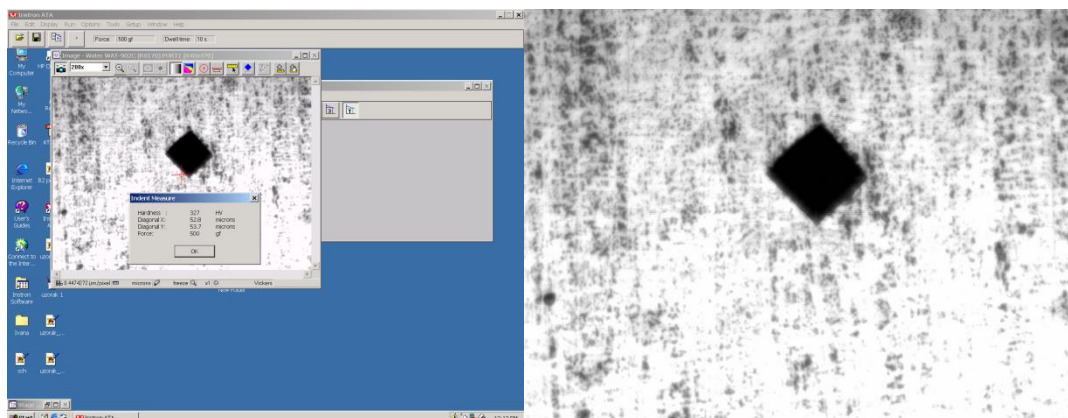
Slika 33 Postupak ispitivanja mikrotvrdoće prema metodi Vickersu: a) utiskivanje indentora, b) fotografija otiska i c) mjerenje dijagonale otiska

Nitrirani površinski sloj je izrazito plitak, unutar 50 μm od ruba. Najprije je primijenjeno opterećenje od 4,903 N odnosno HV 0,5. Rezultat mjerenja je prikazan na slici 34.



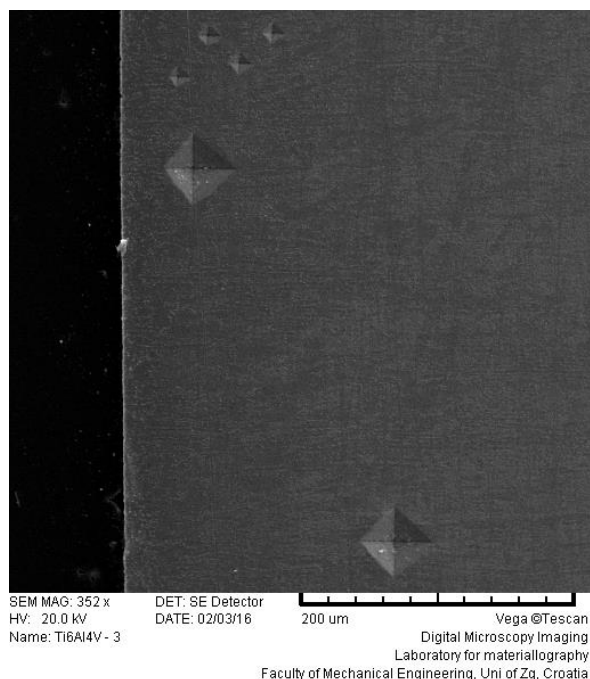
Slika 34 Iskrivljeni otisak uz sam rub uzorka plazmatski nitrirane Ti6Al4V legure pod opterećenjem HV 0,5

Otisak je izvitoperen što bi dalo tek približno točne rezultate. Problem je u širini otiska kojeg je dijagonala oko $50\text{ }\mu\text{m}$ što onemogućuje približavanje rubu uzorka. Iz tog razloga mora se smanjiti opterećenje na HV 0,05. Ponovnim mjerenjem dobiven je pravilan otisak prikazan na slici 35:



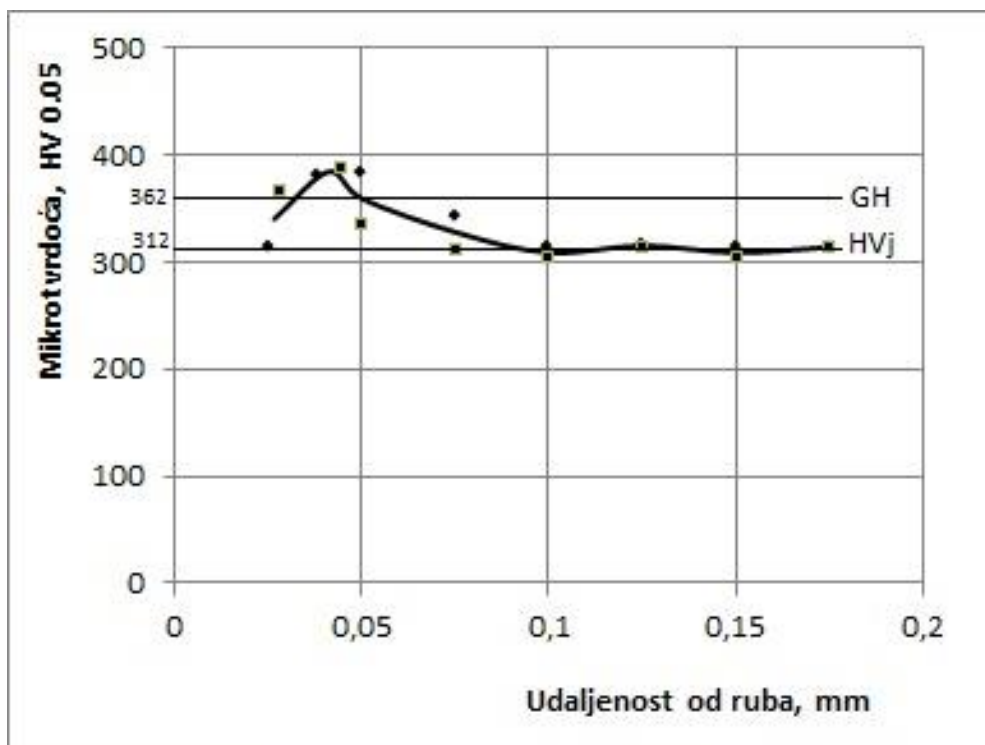
Slika 35 Otisak nakon ispitivanja mikrostvrdće sa opterećenjem HV 0,05

Analizom na skenirajućem elektronskom mikroskopu vidljiva je razlika u promjeru otiska HV 0,5 i HV 0,05, slika 36. Opterećenjem HV 0,05 može se približiti na $25\text{ }\mu\text{m}$ od ruba.



Slika 36 Razlika otiska s opterećenjem HV 0,5 i HV 0,05 uz rub plazmatski nitrirane Ti6Al4V legure

Napravljena su dva niza mjerenja tvrdoće od ruba prema jezgri. Na temelju srednje vrijednosti tih rezultata povučena je krivulja. Srednja vrijednost tvrdoće jezgre je 312 HV 0,05. Prema normi DIN 50190 efektivna dubina nitriranog sloja je okomita udaljenost do mjesta gdje je granična tvrdoća (GH) jednaka tvrdoći jezgre (HVj) + 50 HV što je prikazano u dijagramu na slici 37. Vrijednosti mjerenja niza tvrdoće su u prilogu (2).



Slika 37 Dijagram promjene mikrotvrdoće po poprečnom presjeku uzorka plazmatski nitrirane Ti6Al4V legure

Prema rezultatima ispitivanja mikrotvrdoće rubnog sloja dobivena je mala efektivna dubina nitriranja:

$$NHD = 0,05 \text{ mm} \pm 0,001 \text{ mm}$$

5.6. Ispitivanje otpornosti na adheziju i analiza traga trošenja

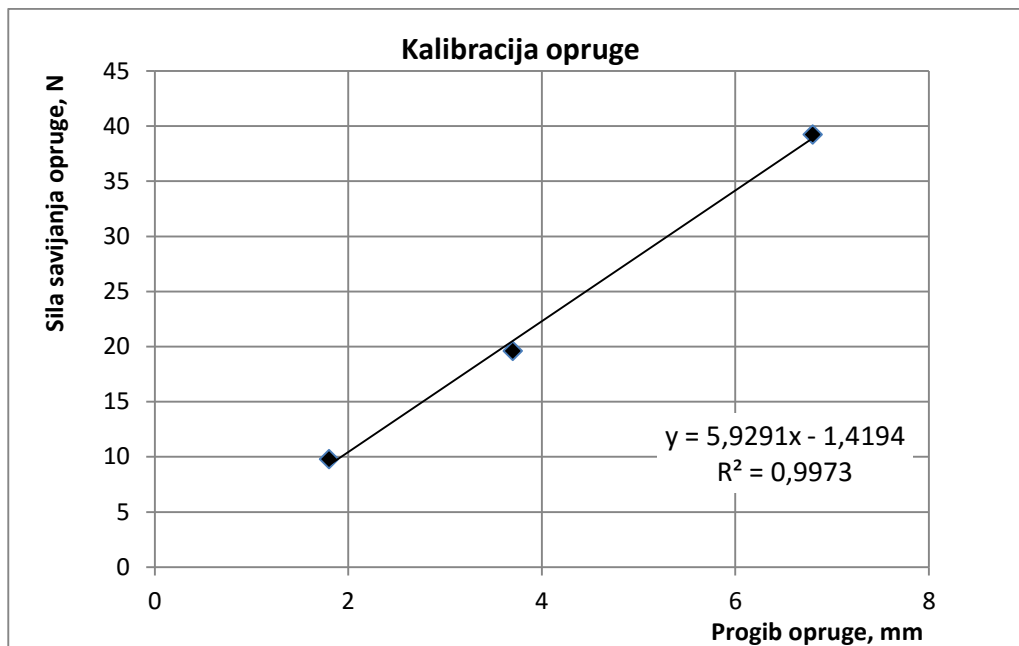
5.6.1. Block on ring metoda

Normirana metoda „Block on ring“ izvodi se na uređaju sa slike 38. Na rotirajućem dijelu uređaja nalazi se prsten koji je prevučen PACVD postupkom. Prevlaka od TiN i TiCN debljine je 2 mm zbog čega prsten ima izrazito mali faktor trenja (μ). Mali faktor trenja osigurava trošenje samo ispitnog uzorka, dok prsten ostaje bez tragova trošenja.



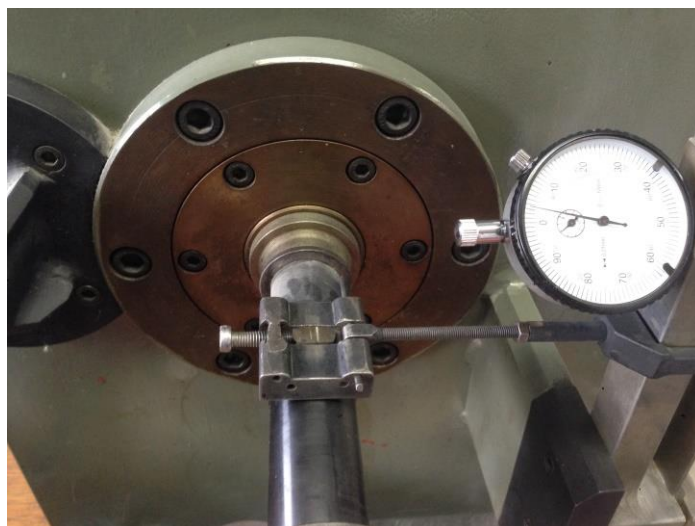
Slika 38 Uređaj za ispitivanje adhezije „Block on ring“ metodom

Prije ispitivanja otpornosti na adhezijsko trošenje izvršena je kalibracija opruge. Kalibracija opruge bitna je zbog određivanja konstante savojne opruge. Za konstantu opruge potrebno je poznavati progib opruge i silu koja uzrokuje taj progib. Sila je mjerena dinamometrom, a progib opruge mjernom urom na uređaju. Postupak je ponovljen za tri različite sile savijanja. Kroz dobivene vrijednosti povučen je linearni pravac koji konačno definira konstantu opruge, prikazano u dijagramu. Na slici 39 prikazan je dijagram kalibracije savojne opruge.



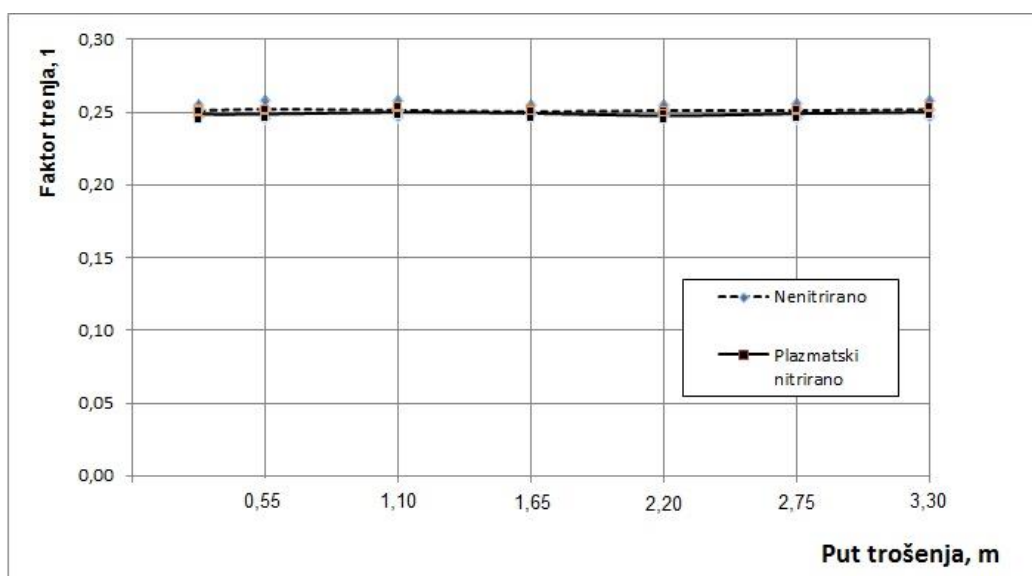
Slika 39 Dijagram kalibracije savojne opruge uređaja za ispitivanje faktora trenja

Poznavajući konstantu opruge može se započeti ispitivanje. Ispitivanje traje ukupno 60 sekundi. Otklon kazaljke bilježi se nakon 5, 10, 20, 30, 40, 50 i 60 sekundi. Na slici 40 je mjerna ura preko koje se očitava otklon opruge.



Slika 40 Mjerna ura za očitavanje otklona opruge

Ispitivanje je provedeno na tri nenitrirana i četiri plazmatski nitrirana uzorka. Dobivene vrijednosti otkolona kazaljke u ovisnosti o vremenu nalaze se u prilogu (3). Nije zamijećena značajna razlika u rezultatima otklona opruge kod nenitriranih i plazmatski nitriranih uzoraka. Razlog tome je što nema zone spojeva, odnosno nema promjene kristalne rešetke koja bi značajnije utjecala na promjenu faktora trenja. Dobivena krivulja ovisnosti faktora trenja o putu trošenja vidljiva je u dijagramu na slici 41.

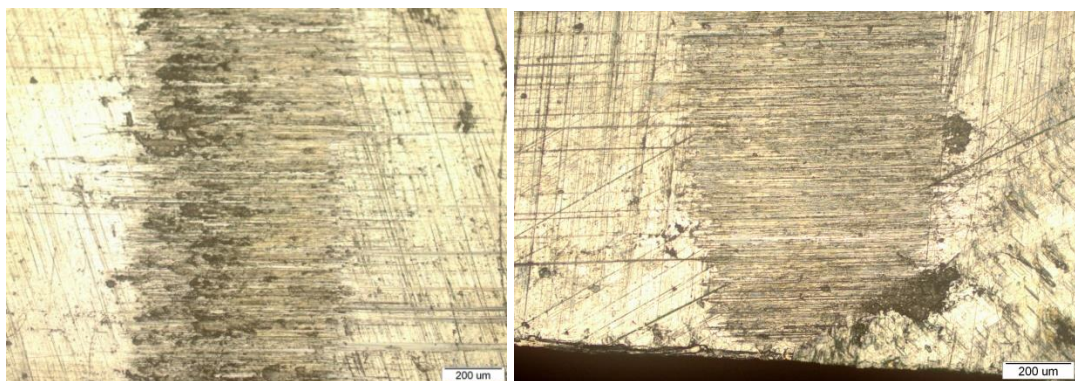


Slika 41 Promjena faktora trenja nitrirane i nenitrirane legure Ti6Al4V ovisno o putu trošenja na uređaju s kliznim prstenom

5.6.2. Analiza traga trošenja

Nakon provedene „Block on ring“ metode koja je detaljno opisana u teoretskom dijelu rada analizirali smo trag trošenja na svjetlosnom mikroskopu pri povećanju x100. Kod neobrađenog uzorka unutar traga trošenja vidljive su plastične deformacije. Izvan traga trošenja pojavljuje se naljepljivanje odvojene čestice. Ta područja predstavljaju crne mrlje na slici 42. Takva pojava karakteristična je za

adhezijsko trošenje.

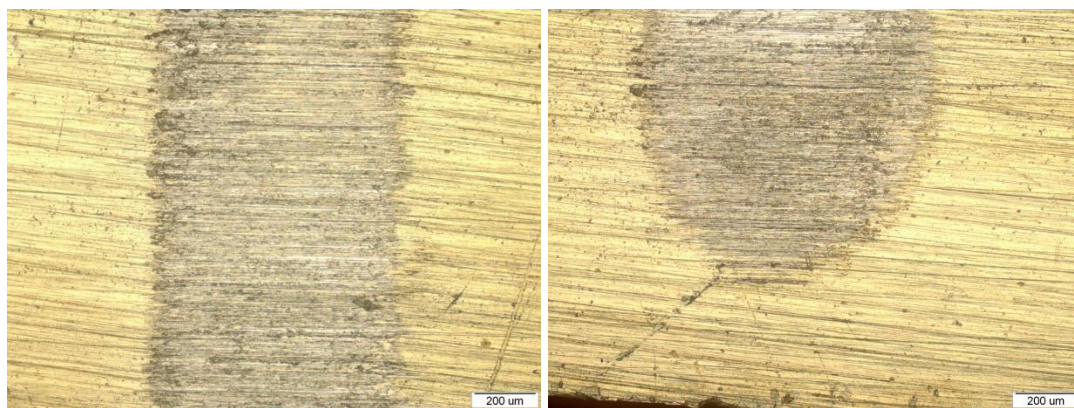


a)

b)

Slika 42 Trag trošenja neobrađenog uzorka na svjetlosnom mikroskopu: sredina uzorka, b) uz rub uzorka

U želji da se smanji adhezijsko trošenje uzorak je plazmatski nitriran. Na svjetlosnom mikroskopu pri povećanju $\times 100$ vidljivo je značajno poboljšanje otpornosti na adhezijsko trošenje plazmatski nitriranog uzorka, slika 43. Unutar traga trošenja smanjena je zona plastično deformiranog područja, dok izvan traga trošenja nema vidljivog naljepljivanja odvojene čestice.



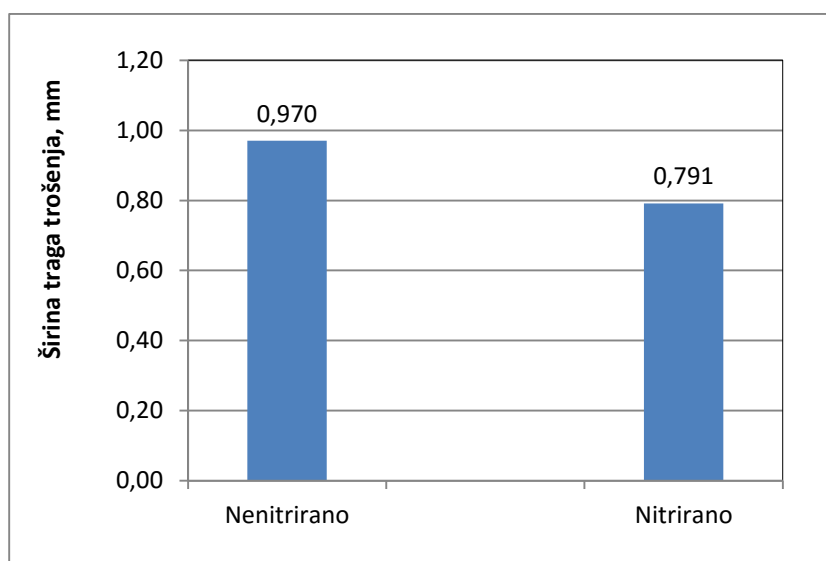
a)

b)

Slika 43 Trag trošenja plazmatski nitriranog uzorka na svjetlosnom mikroskopu: a) sredina uzorka, b) uz rub uzorka

Kako je ova legura titana Ti6Al4V biokompatibilna zahtjeva se što bolja otpornost na adhezijsko trošenje. Čestice trošenja mogu ubrzati trošenje ugrađenog implantata. Također, mogu izazvati razne infekcije i druge komplikacije unutar organizma. Iz tog razloga bitno je spriječiti prebrzo trošenje i tako osigurati što je moguće duži vijek trajanja implantata.

Mjerenjem širine traga trošenja uočeno je poboljšanje plazmatski nitriranog uzorka kojem je trag trošenja uži za 0,179 mm. Prema slici 44 prikazan je histogram širine traga trošenja nitrirane i nenitrirane legure Ti6Al4V nakon 60 sekundi trošenja na uređaju s kliznim prstenom. Vidljivo je kako se nenitrirani uzorak potrošio više nego plazmatski nitriran. To je samo dokaz da plazmatskim nitriranjem površina postaje otpornija na trošenje. Rezultati ispitivanja nalaze se u prilogu (4).



Slika 44 Širina traga trošenja nitrirane i nenitrirane legure Ti6Al4V nakon 60 sekundi trošenja na uređaju s kliznim prstenom

6. ZAKLJUČAK

Prema navodima u literaturi nakon nitriranja titanove legure Ti6Al4V očekuje se porast mikrotvrdoće u rubnom sloju, uz eventualno stvaranje zone spojeva TiN i Ti₂N na temperaturama iznad 700 °C. U ispitivanom slučaju plazmatskog nitriranja legure Ti6Al4V na 600 °C u trajanju 9 sati nastala je čini se samo difuzijska zona u vrlo tankom području od 50µm, bez stvaranja zone spojeva.

Metodom „block on ring“ ispitana je otpornost na adhezijsko trošenje neobrađenih i plazmatski nitriranih uzoraka. Analizom traga trošenja na svjetlosnom mikroskopu uočeno je vrlo malo poboljšanje otpornosti na adhezijsko trošenje uzoraka koji su plazmatski nitrirani u odnosu na neobrađene uzorke. Faktor trenja ispitnih uzoraka nitrirane i nenitrirane legure Ti6Al4V iznosi između 0,249 do 0,251 i praktički se može smatrati istim.

Metodom Vickers određena je mikrotvrdoća koja u jezgri iznosi 311 HV 0,01. Prema normi DIN 50190 određena je efektivna dubina nitriranja $NHD = 0,05 \text{ mm} \pm 0,001 \text{ mm}$ iz čega se zaključuje da postoji povećanje mikrotvrdoće površinskog sloja. Iako je dubina nitriranja izrazito mala takvo povećanje već ostavlja utjecaj na širinu traga trošenja.

U cilju daljnjeg poboljšanja otpornosti na adhezijsko trošenje Ti6Al4V legure preporučuje se primjeniti plazmatsko nitriranje s višim temperaturama i duljim trajanjem nitriranja. S obzirom na eksploatacijske uvjete potrebno je odabrati optimalnu temperaturu i vrijeme plazmatskog nitriranja koji direktno utječu na dubinu nitriranja, a samim tim i na tvrdoću površinskog sloja odnosno otpornost na trošenje.

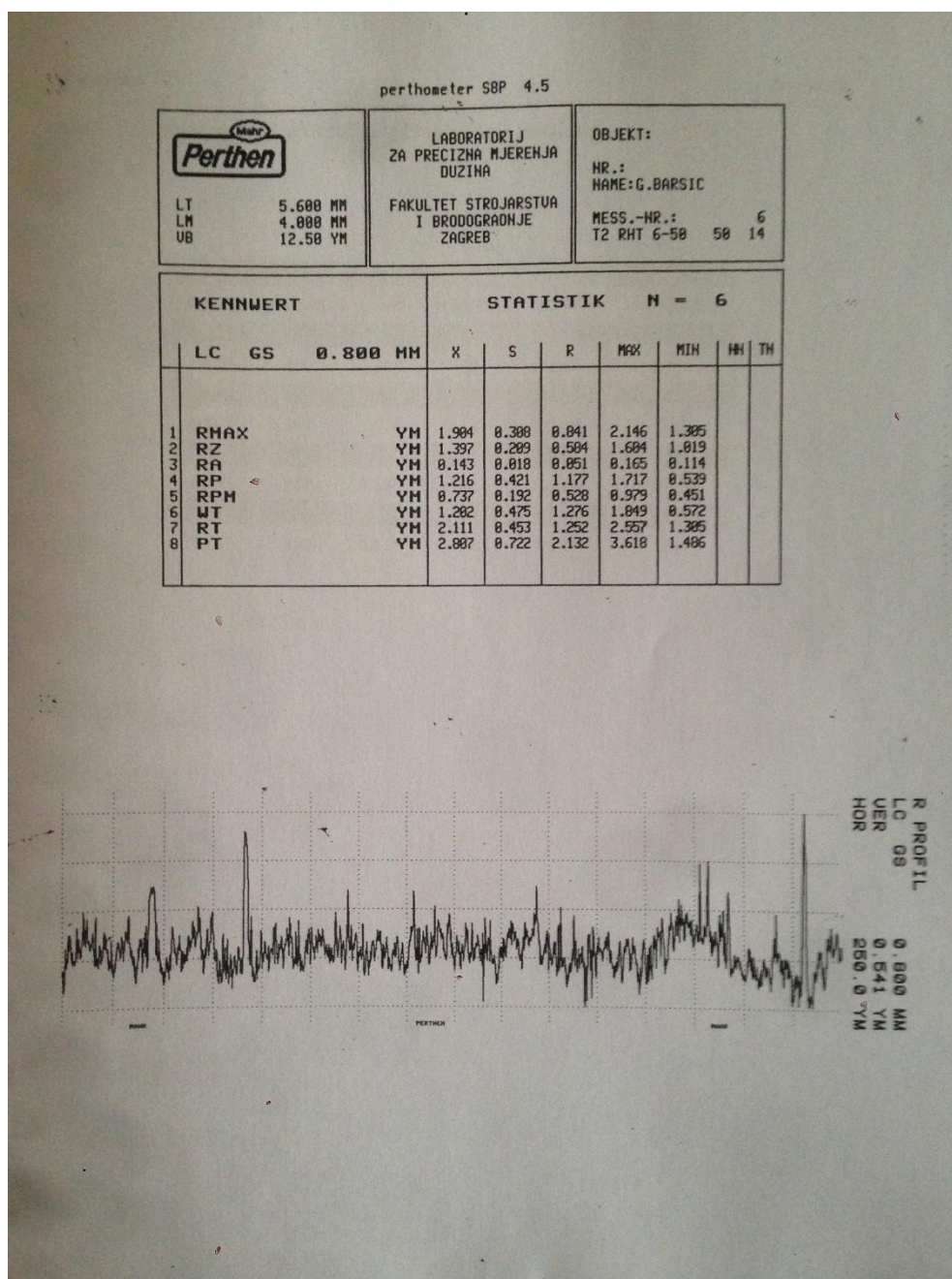
LITERATURA

- [1] Ćorić D., Filetin T. : Materijali u zrakoplovstvu; Sveučilište u Zagrebu, FSB, Zagreb, 2012.
- [2] http://titan.fsb.hr/~tfiletin/pdf/razvoj_mater_tehn_razvoj.pdf
- [3] Filetin i ostali: Svojstva i primjena materijala, Sveučilište u Zagrebu, FSB, 2002
- [4] https://bib.irb.hr/datoteka/665498.MATERIJALI_1_skripta_listopad_2013.pdf
- [5] Hadžipašić A.: Materijali u mašinstvu, Dom štampe Zenica, Zenica 2000.
- [6] <http://www.azom.com/article.aspx?ArticleID=1547>
- [7] <http://asm.matweb.com/search/SpecificMaterial.asp?bassnum=MTP641>
- [8] <http://afrodita.rcub.bg.ac.rs/~rzoran/VDj-TO.pdf>
- [9] F. Cajner, I. Kumić, S. Kovačić, M. Cingesar, Publikacija ARISE projekta, FSB, Zagreb, 2014.
- [10] Filetin T., Grilec K.: Postupci modificiranja i prevlačenja površina, Hrvatsko društvo za materijale i tribologiju, Zagreb, 2004.
- [11] Krumes D.: Toplinska obrada, Strojarski fakultet, Slavonski Brod, 2000.
- [12] Emre Koyuncu: Investigation of surface properties of high temperature ion nitrided titanium alloys, Izmir, 2008.
- [13] Landek D.: Pregled postupaka i opreme za toplinsku obradu metala, Fakultet strojarstva i brodogradnje, Zagreb, 2011.
- [14] <http://www.calphad.com/titanium-nitrogen.html>
- [15] Schauerl Z.: Autorizirana predavanja: Karakterizacija materijala, Sveučilište u Zagrebu, FSB, 2015.
- [16] <http://hejkupi.me/1849-einhell-tra%C4%8Dna-pila-za-metal-bt-mb-550-u.html>
- [17] <http://e-skola.biol.pmf.unizg.hr/odgovori132.htm>

-
- [18] http://www.vorax.hr/dokumenti/hr/mjer_tvr_hr.html
- [19] Grilec K., Vinko I.: Autorizirana predavanja: Tribologija, Sveučilište u Zagrebu, FSB, 2011
- [20] https://www.fsb.unizg.hr/usb_frontend/files/1333523730-0-im5_trosenje12.pdf
- [21] <http://www.cetr.com/eng/services/pdf/ASTM%20G176-03%20Block-on-Ring.pdf>
- [22] [Jan Sieniawski and Waldemar Ziaja](#): „Titanium Alloys - Advances in Properties Control", InTech, Rijeka, 2013
- [23] Kumić I.: „Novi postupak difuzijskog modificiranja površina titanove legure za endoprotetske implantate“, doktorski rad, FSB, 2016.

PRILOZI

Prilog 1 Hapavost uzoraka od Ti6Al4V legure



Prilog 2. Mjerenje dva niza tvrdoće i njihova srednja vrijednost

Niz 1		Niz 2		Srednja vr.	
x, mm	HV0.05	x, mm	HV0.05	x,mm	HV0.05
0,025	314	0,028	367	0,0265	340,5
0,038	380	0,044	389	0,041	384,5
0,05	384	0,05	335	0,05	359,5
0,075	343	0,075	313	0,075	328
0,1	314	0,1	304	0,1	309
0,125	317	0,125	314	0,125	315,5
0,15	314	0,15	304	0,15	309
0,175	314	0,175	314	0,175	314

Prilog 3. Određivanje faktora trenja za nenitrirane i plazmatski nitrirane uzorke

- Ovisnost puta trošenja o vremenu uz konstantnu brzinu vrtnje $v = 0,055 \text{ m/s}$

Vrijeme, s	Put trošenja, m
5	0,275
10	0,55
20	1,1
30	1,65
40	2,2
50	2,75
60	3,3

a) Nenitrirani uzorci

- Otkolon opruge u ovisnosti o putu trošenja uz konstantu opruge:

$F_t = 5,9291 \cdot L - 1,4194$ na temelju koje se računa sila trenja F_t

Put trošenja, m	Progib L, mm	F_t , N	Progib L, mm	F_t , N	Progib L, mm	F_t , N
0,275	4,45	24,9651	4,32	24,19431	4,42	24,78722
0,55	4,5	25,26155	4,31	24,13502	4,42	24,78722
1,1	4,5	25,26155	4,32	24,19431	4,38	24,55006
1,65	4,45	24,9651	4,35	24,37219	4,35	24,37219
2,2	4,45	24,9651	4,34	24,31289	4,4	24,66864
2,75	4,47	25,08368	4,3	24,07573	4,42	24,78722
3,3	4,5	25,26155	4,32	24,19431	4,4	24,66864

Rezultati faktora trenja izračunatih na temelju sile trenja F_t i konstantne normalne sile

$$F_n = 98.1 \text{ N}, \mu = \frac{F_t}{F_n}$$

Put trošenja, m	F_t , N	faktor trenja, 1	F_t , N	faktor trenja, 1	F_t , N	faktor trenja, 1	Srednji faktor trenja, 1
0,275	24,9651	0,25448	24,19431	0,246629	24,78722	0,25267	0,25126
0,55	25,26155	0,25750	24,13502	0,246025	24,78722	0,25267	0,25206
1,1	25,26155	0,25750	24,19431	0,246629	24,55006	0,25025	0,25146
1,65	24,9651	0,25448	24,37219	0,248442	24,37219	0,24844	0,25045
2,2	24,9651	0,25448	24,31289	0,247838	24,66864	0,25146	0,25126
2,75	25,08368	0,25569	24,07573	0,24542	24,78722	0,25267	0,25126
3,3	25,26155	0,25750	24,19431	0,246629	24,66864	0,25146	0,25186

Srednja vrijednost od svih srednjih vrijednosti faktora trenja iznosi $\mu = 0,251378$ uz standardnu

devijaciju $\sigma = 0,000518$

b) Plazmatski nitrirani uzorci

- Otkolon opruge u ovisnosti o putu trošenja uz konstantu opruge:

$F_t = 5,9291 \cdot L - 1,4194$ na temelju koje se računa sila trenja F_t

Put trošenja, m	Progib, mm	F_t , N	Progib, mm	F_t , N	Progib, mm	F_t , N	Progib, mm	F_t , N
0,275	4,33	24,2536	4,41	24,72793	4,38	24,55006	4,29	24,016439
0,55	4,33	24,2536	4,38	24,55006	4,4	24,66864	4,31	24,135021
1,1	4,39	24,60935	4,34	24,31289	4,43	24,84651	4,34	24,312894
1,65	4,4	24,66864	4,36	24,43148	4,39	24,60935	4,31	24,135021
2,2	4,33	24,2536	4,39	24,60935	4,35	24,37219	4,28	23,957148
2,75	4,34	24,31289	4,39	24,60935	4,4	24,66864	4,31	24,135021
3,3	4,4	24,66864	4,34	24,31289	4,43	24,84651	4,34	24,312894

- Faktor trenja izračunat na temelju sile trenja F_t i konstantne normalne sile $F_n = 98.1$ N

Put trošenja, m	F_t , N	Faktor trenja, 1	F_t , N	Faktor trenja, 1	F_t , N	Faktor trenja, 1	F_t , N	Faktor trenja, 1	Srednji faktor trenja, 1
0,275	24,253	0,2472	24,727	0,2520	24,550	0,2502	24,016	0,2448	0,2485
0,55	24,253	0,2472	24,550	0,2502	24,668	0,2514	24,135	0,2460	0,2487
1,1	24,609	0,2508	24,312	0,2478	24,846	0,2532	24,312	0,2478	0,2499
1,65	24,668	0,2514	24,431	0,2490	24,609	0,2508	24,135	0,2460	0,2493
2,2	24,253	0,2472	24,609	0,2508	24,372	0,2484	23,957	0,2442	0,2476
2,75	24,312	0,2478	24,609	0,2508	24,668	0,2514	24,135	0,2460	0,2490
3,3	24,668	0,2514	24,312	0,2478	24,846	0,2532	24,312	0,2478	0,2501

$$\mu = \frac{F_t}{F_n}$$

Srednja vrijednost od svih srednjih vrijednosti faktora trenja iznosi $\mu = 0,249068$ uz standardnu devijaciju $\sigma = 0,000834$

Prilog 4 Rezultati mjerenja širine traga trošenja**a) Nenitrirani uzorci**

	Uzorak 1	Uzorak 2	Uzorak 3
	Širina, mm	Širina, mm	Širina, mm
	1,1266	0,8789	0,9629
	1,1128	0,8858	0,9477
	1,055	0,912	0,9078
	1,1224	0,89	0,8955
	1,0935	0,9023	0,8611
Srednja vrijednost stupaca	1,10206	0,8938	0,915
Ukupna srednja vrijednost	0,970286667		

b) Plazmatski nitrirani uzorci

	Uzorak 4	Uzorak 5	Uzorak 6	Uzorak 7
	Širina, mm	Širina, mm	Širina, mm	Širina, mm
	0,9285	0,5956	0,8349	0,7703
	0,9725	0,5929	0,8129	0,7359
	0,9601	0,6176	0,8184	0,7648
	0,9986	0,6314	0,8391	0,7552
	0,9752	0,6204	0,879	0,7166
Srednja vrijednost stupaca	0,96698	0,61158	0,83686	0,74856
Ukupna srednja vrijednost	0,790995			